ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

Н. И. ШУЙКИН и И. И. ЛЕВИЦКИЙ

О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ОПЫТНЫХ ВЫХОДАХ СТИРОЛА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Расчеты констант равновесия дегидрогенизации этилбензола впервые в литературе опубликованы в 1943 г. Гуттманом, Веструмом и Питцером [1]. Авторы указывают (не приводя цифровых данных), что вычисленные ими равновесные значения глубины дегидрогенизации в пределах 425—500° близки к экспериментальным величинам, полученным Сергиенко [2]. При более высоких температурах вычисленная глубина реакции больше опытной, что Гуттман с сотрудниками объясняют развитием побочных реакций.

Однако аналогичные расхождения теоретических и опытных выходов стирола использовались в некоторых работах для обоснования того положения, что дегидрогенизация этилбензола не достигает состояния равновесия (или обратимости), и выходы стирола определяются только скоростью реакции. Марукян исследовала дегидрогенизацию многих алкилбензолов и установила [3] несколько закономерностей, касающихся связи строения алкилбензолов с их относительными скоростями дегидрогенизации. В частности, был сделан вывод, что для моно- и диалкилбензолов «скорости превращения исходных молекул при дегидгрогенизации одинаковы». Это положение послужило основанием для создания нового фрагмента мультиплетной теории — «квинтетной схемы дегидрогенизации» [4], согласно которой дегидрогенизация этилбензола и диэтилбензолов происходит на активном центре из пяти атомов («квинтет») при плоскостной ориентации молекул на поверхности катализатора. Создание этих концепций основано на том предположении, что выходы стирола определяются исключительно скоростью дегидрогенизации этилбензола. Это предположение мотивируется тем, что термодинамический расчет свидетельствует об отсутствии равновесия [3].

Веннер и Дибдел [5] также относят указанные расхождения теоретических и опытных выходов стирола к отсутствию равновесия. Эти авторы рассчитали константу скорости дегидрогенизации этилбензола по следующему уравнению:

$$\frac{dS}{dW} = k\left(P_{эб.} - \frac{P_{ст.}P_{H}}{K_{p}}\right),$$

где dS — количество стирола, возникающее за 1 час в элементе объема, содержащего dW катализатора; k — константа скорости; K_p — константа равновесия; $P_{эб.}$, $P_{ст.}$ и P_{H} — парциальные давления этилбензола, стирола и водорода в зоне реакции. Ниже мы вернемся к результатам этой работы.

В течение последних лет многие авторы [6, 7, 8, 9] опубликовали данные для термодинамических расчетов дегидрогенизации этилбензола. Все эти данные получены методом статистической термодинамики и приводят к почти одинаковым константам равновесия. Единственным экспериментальным исследованием термодинамического равновесия этой реакции являются работы Гоша [10] с сотрудниками. В этих работах дегидрогенизация этилбензола исследовалась при пониженных давлениях (11—

40 мм рт. ст.) в температурном интервале от 360 до 495°. Определенные авторами константы равновесия больше вычисленных нами из данных Введенского, Коробова и Фроста, Кильпатрика, Россини и др. [6, 7, 8]. Так, например, Гош с сотрудниками определили при 495° величину $K_p = 0{,}031$, а вычисленная нами для той же температуры $K_p = 0{,}024$. Разность выходов стирола, вычисленных на основе этих величин K_p, составляет только 2% (выходы стирола равны, соответственно, 17,3 и 15,5%).

В нашем исследовании механизма действия инертных разбавителей при каталитической дегидрогенизации этилбензола было установлено, что эта реакция достигает состояния термодинамического равновесия в широком интервале молярных скоростей [11]. Все термодинамические расчеты этого исследования проведены на основе константы равновесия, полученной из опытных данных с учетом побочных реакций (полимеризация, крекинг). В этой же работе отмечалось, что содержание стирола в катализатах (полученных при 575°) было на 9% меньше его теоретического выхода.

В настоящей работе проводится систематическое сравнение теоретических выходов стирола из этилбензола с экспериментальными величинами, полученными в обычных условиях проведения этой реакции. Эти условия не исключали возможности развития побочных реакций, поэтому наши данные не могут служить основанием для проверки констант равновесия. Следует отметить, что в литературе не только не описано указанное сопоставление, но отсутствуют и величины теоретических выходов стирола из этилбензола. Поэтому ниже приводится расчет этих выходов.

Расчет термодинамического равновесия дегидрогенизации этилбензола

Расчет константы равновесия (K_p) дегидрогенизации этилбензола проведен по уравнению [12]:

$$R \cdot \ln K_p = -\left(\Delta \frac{F^0 - H_0^0}{T} + \frac{\Delta H_0^0}{T}\right).$$

Здесь R — газовая постоянная; $\Delta \frac{F^0 - H_0^0}{T}$ — разность соответствующих функций продуктов реакции (стирол и водород) и исходного продукта (этилбензола); ΔH_0^0 — теплота дегидрогенизации этилбензола (кал/мол. при 0° К); T — температура в градусах К.

Величины функции $\left(\frac{F^0 - H_0^0}{T}\right)$ водорода, стирола и этилбензола взяты из монографии Введенского [6]. Теплота дегидрогенизации этилбензола при абсолютном нуле (ΔH_0^0) вычислена из теплот образования этилбензола и стирола при той же температуре. Теплота образования углеводородов (стирола и этилбензола) при 0°К рассчитана как разность теплоты образования их при 298° К и соответствующего изменения теплосодержания — $\Delta(H_{298}^0 - H_0^0)$. Величины теплосодержания водорода, графита, этилбензола и стирола при 298° К и теплота образования этилбензола при той же температуре взяты из монографии Введенского [6]. Величина теплоты образования стирола при 298° К заимствована из данных Прозена и Россини [13].

Вычисленные указанным путем теплоты образования при 0° К оказались равными: 13917 кал/мол. — для этилбензола и 40340 кал/мол.— для стирола. Теплота дегидрогенизации этилбензола при 0°К равна, следовательно, 26 423 кал/мол.

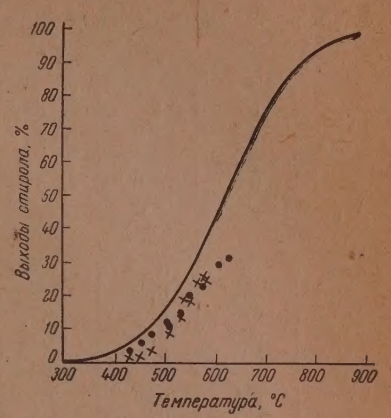
Метод расчета констант равновесия, которым мы воспользовались, интересен в том отношении, что единственными исходными термохимическими величинами являются теплоты образования углеводородов; все остальные исходные данные получены методами статистической термодинамики.

Расчет равновесных выходов стирола по K_p описан в нашей предыдущей работе [11]. Вычисленные описанным путем величины K_p дегидрогенизации этилбензола и значения равновесных глубин этой реакции представлены в табл. 1 и нанесены на график.

Таблица 1

Константы равновесия и значения равновесных глубин дегидрогенизации этилбензола

Температура в °С	Константа равновесия (K_p)	Равновесная глубина дегидрогенизации этилбензола в %
127	$5{,}058 \cdot 10^{-10}$	$2{,}25 \cdot 10^{-3}$
227	$7{,}178 \cdot 10^{-7}$	$8{,}47 \cdot 10^{-2}$
327	$9{,}683 \cdot 10^{-5}$	0,98
427	$3{,}296 \cdot 10^{-3}$	5,74
527	$4{,}732 \cdot 10^{-2}$	21,78
627	$3{,}784 \cdot 10^{-1}$	52,39
727	2,014	81,74
827	7,870	94,20
927	24,43	98,00



Теоретические и опытные выходы стирола при дегидрогенизации этилбензола: — вычислено; • — • — опыты с Cr_2O_3—M_0O_2 — Al_2O_3; × — × опыты с V_2O_5 — Al_2O_3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование дегидрогенизации этилбензола без разбавления при различных температурах проводилось нами методом, описанным ранее [11]. Были исследованы два катализатора. Образцы катализатора (по 50 мм) в течение всей серии опытов не менялись и после каждого опыта подвергались регенерации током воздуха (2 часа при 600°). Результаты исследования алюмо-хромово-молибденового катализатора представлены в табл. 2. Графа 7 этой таблицы содержит величины теоретических выходов стирола, рассчитанных графическим методом из данных табл. 1. Расхождения теоретических и опытных выходов стирола приведены в графе 8. Эти расхождения увеличиваются от 1,9% при 424° до 21,6% при 627°. Соответственно и потери этилбензола возрастают от 3,7 до 14,9%. Во всех опытах, проведенных при 424—575°, величины расхождения близки к величинам потерь и различаются лишь на 2—3%. Вероятно, такое совпадение этих величин объясняется тем, что расхождения и потери обусловлены одной причиной: полимеризацией возникшего стирола. Отложение «смолы» всегда наблюдалось в той части каталитической трубки, в которой проходила конденсация катализата *. При более высоких температурах (600—627°) величины расхождений на 7% больше величин потерь, что, видимо, обусловлено частичным деалкилированием исходного этилбензола.

Данные опытов, проведенных в присутствии алюмо-ванадиевого катализатора, приведены в табл. 3. Этот катализатор до 475° проявлял весьма низкую активность. Однако выходы стирола, полученные в пределах от 525 до 575°, оказались весьма близкими к соответствующим выходам,

* При температуре конденсации стирола скорость его полимеризации достаточно велика: например при 150° стирол полимеризуется на 80% за 5 час. С другой стороны, следует ожидать, что в зоне реакции полимеризация невозможна: при 350—400° полистирол полностью деполимеризуется [14].

полученным с алюмо-хромово-молибденовым катализатором. Величины расхождений и потерь (графы 8 и 9 табл. 3) также близки к ранее описанным.

Таблица 2

Дегидрогенизация этилбензола в присутствии алюмо-хромово-молибденового катализатора

№ опыта	Температура опыта в °С	Объемная скорость	Содержание стирола в катализате в %	Выход катализата на пропущенный этилбензол в %	Выход стирола на пропущенный этилбензол в %	Теоретический выход стирола в %	Расхождения в %	Потери этилбензола в %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	424	0,44	3,8	96,3	3,7	5,6	1,9	3,7
46	452	0,44	5,8	96,6	5,6	8,5	2,9	3,4
44	475	0,36	8,8	94,9	8,4	12,0	3,6	5,1
42	503	0,35	11,9	94,6	11,3	16,8	5,5	5,4
43	503	0,97	11,3	97,0	11,0	16,8	5,8	3,0
47	526	0,43	15,1	95,4	14,4	21,7	7,3	4,6
48	551	0,39	20,9	94,6	19,8	27,2	7,4	5,4
49	575	0,41	24,7	92,0	22,7	34,3	11,6	8,0
50	602	0,40	30,8	92,7	28,6	43,0	14,4	7,3
51	627	0,40	36,2	85,1	30,8	52,4	21,6	14,9

Сравнение выходов стирола, полученных в присутствии этих двух катализаторов, с соответствующими теоретическими данными проводится на графике.

Таблица 3

Дегидрогенизация этилбензола в присутствии алюмо-ванадиевого катализатора

№ опыта	Температура опыта в °С	Объемная скорость	Содержание стирола в катализате в %	Выход катализата на пропущенный этилбензол в %	Выход стирола на пропущенный этилбензол в %	Теоретический выход стирола в %	Расхождения в %	Потери этилбензола в %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
85	452	0,29	1,5	99,0	1,5	8,5	7,0	1,0
86	475	0,30	3,4	99,0	3,4	12,0	8,6	1,0
91	503	0,31	9,1	98,0	8,9	16,8	7,9	2,0
92	525	0,29	14,7	94,9	14,0	21,7	7,7	5,1
89	551	0,86	17,8	94,5	16,8	27,2	10,4	5,5
103	547	0,24	20,7	87,4	18,1	26,2	8,1	12,6
90	575	1,09	23,9	93,2	22,3	34,3	12,0	6,8
104*	575	1,04	24,8	94,3	23,4	34,3	10,9	5,7
107*	575	1,47	26,3	94,6	24,9	34,3	9,4	5,4
106*	575	1,91	25,4	97,2	24,7	34,3	9,6	2,8
135*	575	2,40	24,7	94,0	23,2	34,3	11,1	6,0

* На основании данных этих опытов ранее [11] была вычислена K_p.

Полученные нами результаты хорошо совпадают с данными Веннера и Дибдела [5]. Эти авторы исследовали дегидрогенизацию этилбензола без разбавления на пилотной установке (объем катализатора 350 мл). В табл. 4 мы приводим (с соответствующим пересчетом) данные этой работы, полученные в опытах при 550 — 600°. Прежде всего обращает на себя внимание независимость выходов стирола от изменения объемной скоро-

сти в 2—3 раза (сравни опыты 232, 229, 227): при этом выходы стирола весьма близки к полученным нами (см. опыт 103 и следующие в табл. 3), равновесный характер которых был установлен в нашей предыдущей работе [11]. С другой стороны, расхождения теоретических и экспериментальных выходов стирола близки к величинам потерь этилбензола, что также вполне согласуется с нашими данными (сравни графы 8 и 9 табл. 4 с соответствующими графами в табл. 2). Эти потери не могли быть обусловлены пиролизом: авторы обнаружили в катализатах этих опытов только 0,4—0,8% бензола и 0,6—1,7% толуола.

Таблица 4

Дегидрогенизация этилбензола по данным Веннера и Дибдела, полученным на пилотной установке

№ опыта	Температура опыта в °С	Объемная скорость	Содержание стирола в катализате в %	Выход катализата на пропущенный этилбензол в %	Выход стирола на пропущенный этилбензол в %	Теоретический выход стирола в %	Расхождения в %	Потери этилбензола
1	2	3	4	5	6	7	8	9
228	552	3,29	22,8	88,0	20,1	27,5	7,4	12,0
232	555	1,10	20,9	90,8	19,0	28,3	9,3	9,2
229	555	2,24	23,0	93,2	21,4	28,3	6,9	6,8
227	555	3,47	22,9	96,5	22,2	28,3	6,2	7,5
230	556	2,07	23,0	94,5	21,7	28,3	6,6	5,5
242	598	1,02	26,6	89,1	23,7	42,0	18,3	10,9
239	600	2,03	27,5	90,0	24,7	42,5	17,8	10,0
237	598	3,87	25,2	93,5	23,6	42,0	18,4	6,5

Видимо, авторы этой работы имели дело с равновесными выходами стирола. Вызывают сомнение поэтому расчеты констант скорости дегидрогенизации этилбензола, основанные на этих выходах стирола. Приведенные здесь данные, в сочетании с ранее описанными [11], позволяют предположить, что расхождения теоретических и опытных выходов стирола были обусловлены развитием побочных реакций (полимеризация, деалкилирование). Эти расхождения вряд ли могут служить доводом в пользу того утверждения, что дегидрогенизация этилбензола не достигает состояния равновесия: эта реакция может достигнуть равновесия, но побочные реакции делают невозможным получение стирола с теоретическим выходом.

ВЫВОДЫ

1. На основании имеющихся в литературе термодинамических данных проведен расчет равновесных глубин дегидрогенизации этилбензола. Установлено, что теоретические выходы стирола возрастают от 5,7% при 427° до 52,4% при 627°.

2. Проведено исследование дегидрогенизации этилбензола при различных температурах. Показано, что в присутствии алюмо-хромово-молибденового катализатора выходы стирола увеличиваются от 3,7% при 424° до 30,8% при 627°, а расхождения теоретических и опытных выходов стирола возрастают, соответственно, от 1,9 до 21,6%. Активность алюмованадиевого катализатора до 525° остается невысокой, однако данные, полученные при 525—575°, почти не отличаются от соответствующих результатов, полученных в опытах с алюмо-хромово-молибденовым катализатором.

3. Показано, что величины расхождений теоретических и опытных выходов стирола близки к величинам потерь катализата. Высказано предположение, что эти расхождения обусловлены побочными реакциями и не могут свидетельствовать об отсутствии термодинамического равновесия.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
25.IX.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Guttman, E. F. Westrum, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 65, 1246 (1943).
2. С. Р. Сергиенко, ДАН 26, 68 (1940).
3. Г. М. Марукян, ДАН 60, 127 (1947).
4. Г. М. Марукян, ДАН 60, 219 (1947).
5. R. R. Wenner a. E. C. Dybdal, Chem. Eng. Progress 44, 275 (1948)
6. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, М.—Л., 1949, стр. 432.
7. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Всес. хим. об-во им. Д. И. Менделеева, М., 1950, стр. 104.
8. J. E. Kilpatrick, C. W. Beckett, E. J. Prosen, K. S. Pitzer a. F. D. Rossini, J. Research Nat. Bur. Stand. 42, 225 (1949).
9. Ch. W. Beckett a. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 68, 2213 (1946).
10. J. C. Ghosh, S. Rama Das Guha a. A. N. Roy, Petroleum (London) 10, 127, 180 и 236 (1947).
11. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 592 (1952).
12. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 487.
13. E. Prosen a. F. Rossini, J. Research Nat. Bur. Stand. 34, 59 (1945).
14. Н. В. Шорыгина, Стирол, его полимеры и сополимеры, Госхимиздат, М.—Л., 1950, стр. 64 и 84.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

Н. М. МАНЬКО и В. И. ЛЕВИН

ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ПРИМЕСЕЙ НА ХАРАКТЕР НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПО АДСОРБЦИОННЫМ СВОЙСТВАМ

Адсорбционные и каталитические свойства твердых тел отличаются чрезвычайным разнообразием и специфичностью. Природа твердого тела существенным образом определяет его активность по отношению к данному процессу. При этом активность определенного твердого тела по отношению к одному и тому же веществу изменяется в весьма широких пределах в зависимости от того состояния, в котором находится твердое тело, от того из чего и как образовалось оно — от его «биографии».

Вопросы формирования активной поверхности, тесно связанные с проблемой приготовления катализаторов с желаемыми свойствами, являются, естественно, предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Рогинским был высказан ряд принципиальных положений в этой области, содержание которых вкратце состоит в следующем:

1. Активное твердое тело обычно находится в состоянии, удаленном от термодинамического равновесия. Каталитическая активность связана с избытком свободной энергии тела над величиной свободной энергии этого тела в нормальном, т. е. в термодинамически устойчивом состоянии. Все условия, способствующие повышению свободной энергии катализатора или адсорбента при его приготовлении, должны способствовать повышению его активности. Эти предположения, получившие названия теории пересыщения [1—4], были подтверждены рядом экспериментальных исследований [4—7] и успешно применяются при решении прикладных вопросов [8, 9].

2. Полученные при больших пересыщениях активные тела должны обладать отклонениями от нормальной структуры, причем чем выше активность, тем больше должно быть отклонений. Такими отклонениями или нарушениями структуры могут быть всякого рода дефекты чисто механического характера (пустоты в решетке, искажения структуры и пр.). С другой стороны, могут иметь место химические отклонения — локальные нарушения стехиометрического состава, внедрения посторонних веществ. Наиболее устойчивыми и потому наиболее существенными для катализа и адсорбции являются нарушения химического типа [1].

Идея о связи активности твердого тела с наличием в последнем посторонних примесей подтверждается всей практикой прикладного катализа. Эта связь была исследована в ряде экспериментальных работ, установивших некоторые закономерности зависимости активности от присутствия посторонних примесей. Опыты показали, что одна и та же примесь может действовать и как промотор и как яд, в зависимости от ее концентрации. При этом с изменением количества примеси могут изменяться как энергия активации процесса, так и предэкспоненциальный множитель константы скорости (наблюдаемые). Эта группа явлений, связанных с действием примесей на активность твердого тела, получила название модифицирования [6, 10, 11, 12].

3. Поверхность реальных твердых тел неоднородна в отношении адсорбционных и каталитических свойств. Эта неоднородность оказывает глубокое влияние на характер тех закономерностей, которым подчиняются процессы, происходящие на поверхности твердого тела. Для теоретического анализа процессов, происходящих на неоднородных поверхностях, применяется статистический метод, наиболее детально разработанный Рогинским [10, 13]. Основным понятием в этом методе является функция распределения участков поверхности по значениям того или иного параметра. Такая функция распределения является характеристикой поверхности данного твердого тела по отношению к какому-либо определенному процессу.

Наиболее экспериментально обосновано применение статистического метода к исследованию активированной адсорбции [10, 13, 14, 15, 18]. В этом случае в качестве характеристики поверхности применяется функция распределения по энергиям активации адсорбции. Соотношения между типом функции распределения и характером кинетических уравнений адсорбции, отвечающих этой функции распределения, а также методы определения функций распределения из экспериментальных данных по кинетике адсорбции в настоящее время рассмотрены достаточно подробно [10, 13, 14, 15, 16 17].

Исходя из представления о связи активности твердого тела с присутствием посторонних примесей, естественно отнести к действию этих примесей и причину неоднородности поверхности по адсорбционным и каталитическим свойствам. Возникновение того или иного типа распределения активных центров по величине их активности должно быть связано с наличием посторонних примесей определенной природы и в определенной концентрации. Поэтому несомненный интерес представляют как теоретические, так и экспериментальные исследования влияния примесей на характер неоднородности поверхности адсорбентов и катализаторов.

Экспериментальное исследование такого рода проще выполнить в случае процесса активированной адсорбции. Как известно [10, 13], кинетика активированной адсорбции на неоднородной поверхности, к анализу которой статистический метод был наиболее успешно применен, может быть выражена, при определенных условиях, приближенным уравнением:

$$q(t) = q_\infty \int_{E_0}^{E=RT\ln k_0 t} \rho(E)\, dE \qquad (1)$$

где q — количество вещества, адсорбированного к моменту времени t, q_∞ — количество адсорбированного вещества, отвечающее полному покрытию поверхности мономолекулярным слем; $\rho(E)$ — функция распределения участков поверхности по значениям энергии активации адсорбции E, k_0 —предэкспоненциальный множитель в константе скорости адсорбции, полагаемый неизменным на всех участках; E_0—минимальное значение энергии активации на данной поверхности. Функция $\rho(E)$ является характерной для данной пары адсорбент — адсорбтив и знание этой функции и величины k_0 дает возможность определить кинетическое уравнение для любой температуры и давления адсорбтива.

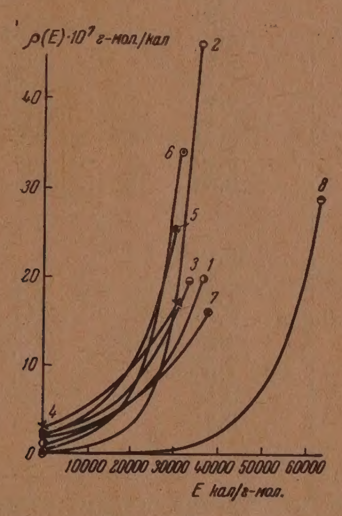
Наиболее исследованными с точки зрения статистической теории являются поверхности активных углей. Работами Рогинского и его сотрудников [14, 10, 18] показано, что поверхности активных углей различного происхождения неоднородны в отношении энергий активации активированной адсорбции ряда газов.

Кейер и Манько [19] экспериментально исследовали влияние естественной золы, содержащейся в техническом березовом угле, а также искусственно введенных в тот же уголь добавок ряда минеральных солей на характер распределения поверхности по энергиям активации адсорбции кислорода и водорода.

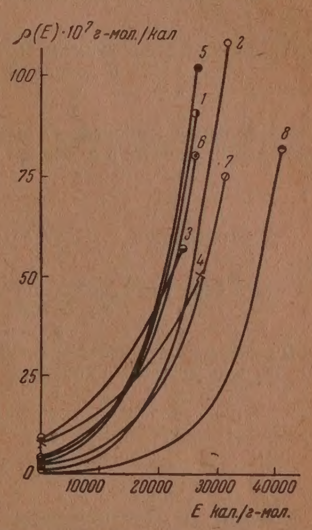
Во всех исследованных случаях функция распределения поверхности по энергиям активации оказалась принадлежащей к показательному типу

$$\rho(E) = He^{\alpha E}. \tag{2}$$

На фиг. 1 и 2 изображены графики функций распределения, определенных Кейер и Манько [19] для адсорбции кислорода и водорода на углях с различной зольностью и с разными искусственными добавками. Различия функций распределения для разных углей и адсорбтивов сводятся к численным различиям параметров H и α. Однако эти параметры доволь-



Фиг. 1. График функций распределения участков поверхности по энергиям активации адсорбции водорода на всех исследованных углях: *1* — зольном, *2* — очищенном, *3* — с добавкой 1% K, *4* — с добавкой 1% Ca, *5* — с добавкой 1% Pt, *6* — с добавкой 1% Ag, *7* — с добавкой 1% Ni, *8* — с добавкой 1% Fe



Фиг. 2. График функций распределения участков поверхности по энергиям активации адсорбции кислорода на всех исследованных углях: *1* — зольном, *2* — очищенном, *3* — с добавкой 1% K, *4* — с добавкой 1% Ca, *5* — с добавкой 1% Pt, *6* — с добавкой 1% Ag, *7* — с добавкой 1% Ni, *8* — с добавкой 1% Fe

но значительно изменяются в зависимости от природы углей и адсорбируемого вещества (см. табл. 1).

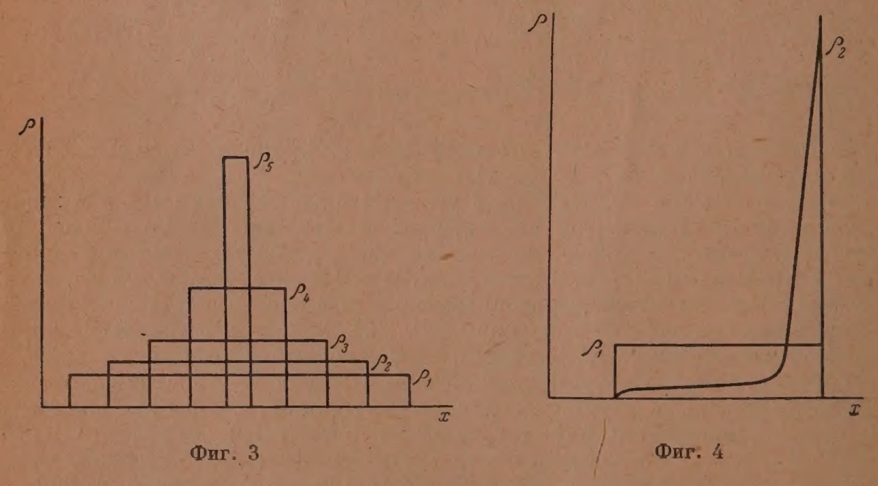
Таким образом, присутствие в угле минеральных примесей и их природа влияют на характер неоднородности поверхностей этих углей по адсорбционным свойствам. Это влияние проявляется в изменении функции распределения по энергиям активации. В чем может выразиться это изменение? Различные функции распределения можно сравнивать по их типу (линейная, показательная функции и т. д.). Однако это сравнение чисто качественное. Далее, поверхности, неоднородные в отношении данного свойства x, могут быть охарактеризованы величиной интервала изменения этого свойства. Сравнивая между собой ряд функций распределения одного и того же типа $\rho(x) = H$ (равномерное распределение), мы видим, что при переходе от ρ_5, отвечающей поверхности наименее неоднородной, к ρ_1, наиболее неоднородной из функций, представленных на фиг. 3, с возрастанием степени неоднородности одновременно увеличивается интервал изменения свойства x на данной поверхности. Таким образом, в случае равномерно неоднородной поверхности величина интервала изменения параметра, выбранного в качестве независимого переменного, характери-

Таблица 1

Значения параметров функций распределения поверхностей различных углей по энергиям активации водорода и кислорода

Угли	$\alpha \cdot 10^4$ в г-мол./кал	$H \cdot 10^7$ в г-мол./кал
Адсорбция водорода		
Сахарный	3,00	—
Обеззоленный березовый (содержание золы 0,4%)	1,93	0,07
» » с добавкой 1% Ag	1,41	0,5
» » » 1% Fe	1,24	0,01
» » » 1% Pt	0,90	1,9
Березовый зольный (содержание золы 3,0%)	0,74	1,4
Обеззоленный березовый с добавкой 1% K	0,72	2,0
» » » 1% Ca	0,60	3,0
» » » 1% Ni	0,59	1,9
Адсорбция кислорода		
Сахарный	6,20	—
Обеззоленный березовый (содержание золы 0,4%)	1,45	1,4
» » с добавкой 1% Pt	1,43	2,9
» » » 1% Fe	1,40	0,3
Березовый зольный (содержание золы 3,0%)	1,25	3,9
Обеззоленный березовый с добавкой 1% Ni	1,21	2,0
» » » 1% Ag	1,20	4,0
» » » 1% K	0,81	9,3
» » » 1% Ca	0,64	8,9

зует степень неоднородности поверхности. Однако в случае других распределений ширина интервала изменения свойства x не является однозначной характеристикой. Действительно, сравнивая две функции распределения, изображенные на фиг. 4, видим, что хотя обе они обладают одним и тем же интервалом изменения свойства x, но по степени неодно-



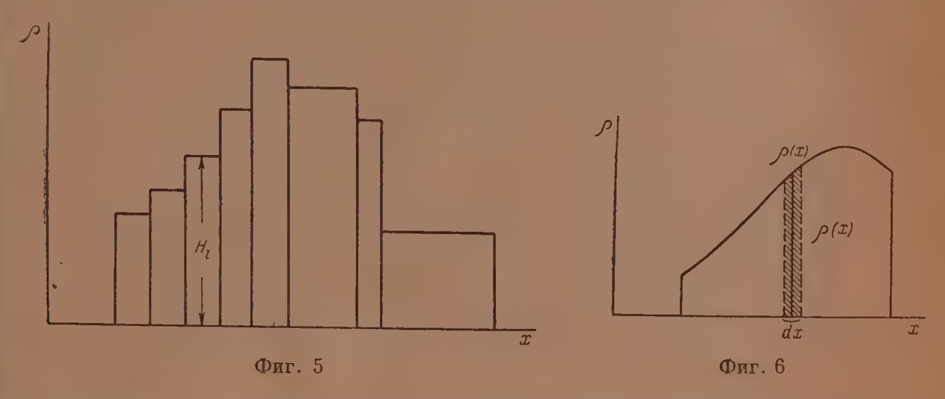
Фиг. 3 Фиг. 4

родности резко отличаются. Функция ρ_1 описывает равномерно неоднородную поверхность, а ρ_2 — почти однородную, так как подавляющее большинство участков этой поверхности обладает примерно одним и тем же значением аргумента x.

С другой стороны, в этом примере (фиг. 3) с увеличением интервала изменения x в силу нормированности функции распределения уменьшается значение параметра H. Поэтому для равномерно неоднородной поверхности $\rho(x) = H$ значение функции распределения H является мерой неоднородности поверхности. Чем большее значение H, тем поверхность менее неоднородна и тем больше она приближается к однородной. Для того чтобы перейти к распределению произвольного типа, представим себе поверхность, состоящую из ряда равномерно неоднородных участков, для каждого из которых $\rho(x) = H_i$ (фиг. 5). Вся поверхность в целом будет характеризоваться средним значением $\rho_i(x)$, которое, очевидно, равно:

$$\bar{\rho}(x) = \sum_i \rho_i(x) \frac{s_i}{\sum_i s_i}. \qquad (3)$$

В этом выражении $\frac{s_i}{\sum_i s_i}$ — доля поверхности, приходящаяся на i-тый



Фиг. 5 Фиг. 6

равномерно неоднородный участок. При переходе к поверхности с бесконечным числом участков (т. е. к плавной функции распределения, см. фиг. 6) отношение $\frac{s_i}{\sum_i s_i}$ обратится в произведение $\rho(x)\,dx$, характеризующее долю участков данного типа в случае плавной функции распределения, а сумма (3) обратится в интеграл

$$\bar{\rho}(x) = \int_{x_1}^{x_2} \rho(x)\,dx\,\rho(x) = \int_{x_1}^{x_2} \rho^2(x)\,dx. \qquad (4)$$

Определенное таким образом среднее значение функции распределения может служить мерой неоднородности для поверхности любого типа. Более удобно пользоваться не $\bar{\rho}(x)$, а обратной величиной

$$\varepsilon = \frac{1}{\bar{\rho}(x)}, \qquad (5)$$

которую мы и назовем «степенью неоднородности поверхности». Вычисляя величину ε, мы можем количественно сравнивать различные поверхности по их степени неоднородности.

Рассмотрим, как будет зависеть степень неоднородности от параметров некоторых конкретных типов функций распределения. В случае равномерного распределения $\rho(x) = H$ степень неоднородности, согласно урав-

нению (5), будет равна

$$\varepsilon = \left[\int_{x_1}^{x_2} H^2 dx\right]^{-1} = \frac{1}{H^2(x_2 - x_1)}. \tag{6}$$

Но разность $x_2 - x_1$ — интервал изменения свойства x, в свою очередь, зависит от величины H в силу нормированности функции распределения. Запишем условие нормировки

$$\int_{x_1}^{x_2} \rho(x)\,dx = \int_{x_1}^{x_2} H dx = H(x_2 - x_1) = 1,$$

отсюда

$$x_2 - x_1 = \frac{1}{H}$$

и, следовательно,

$$\varepsilon = \frac{1}{H}. \tag{7}$$

Таким образом, для равномерного распределения степень неоднородности обратно пропорциональна параметру H, что вполне соответствует фиг. 3.

В случае показательной функции распределения $\rho(x) = He^{\alpha x}$ мы получим для степени неоднородности выражение

$$\varepsilon = \frac{2\alpha}{H^2\left[e^{2\alpha x_2} - e^{2\alpha x_1}\right]}. \tag{8}$$

Далее, используя условие нормировки

$$\int_{x_1}^{x_2} He^{\alpha x}\,dx = \frac{H}{\alpha}\left(e^{\alpha x_2} - e^{\alpha x_1}\right) = 1,$$

получим

$$e^{\alpha x_2} = \frac{\alpha}{H} + e^{\alpha x_1}. \tag{9}$$

Отсюда степень неоднородности будет равна

$$\varepsilon = \frac{2\alpha}{H^2\left[\left(\frac{\alpha}{H} + e^{\alpha x_1}\right)^2 - e^{2\alpha x_1}\right]} = \frac{2}{\alpha + 2He^{\alpha x_1}}. \tag{10}$$

Если $\alpha \gg 2He^{\alpha x_1}$, можно приближенно положить

$$\varepsilon = \frac{2}{\alpha}, \tag{11}$$

т. е. степень неоднородности обратно пропорциональна показателю степени α.

Для степенной функции распределения типа $\rho(x) = H(x - x_1)^n$ степень неоднородности аналогично предыдущему выразится следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{2n+1}{(n+1)^{\frac{2n+1}{n+1}}} \cdot \frac{1}{H^{\frac{1}{n+1}}}. \tag{12}$$

Из выражения (10) для показательной функции следует, что при $\alpha = 0$ степень неоднородности будет равна $1/H$, как и в случае равномерного распределения, что вполне понятно, так как при $\alpha = 0$ показательное распределение $\rho(x) = He^{\alpha x}$ обращается в равномерное $\rho(x) = H$. При $\alpha \to \infty$ степень неоднородности обращается в нуль, что соответствует приближению к однородной поверхности. Действительно, при $\alpha \to \infty$ показательная функция $He^{\alpha x}$ приближается к бесконечной ординате, отвечающей однородной поверхности.

Аналогично степенное распределение обращается в равномерное при $n = 0$ и в узкий бесконечный пик, приближающийся к однородной по-

верхности, при $n \to \infty$. В полном соответствии с этим степень неоднородности ε становится равной $1/H$ (как и для равномерного распределения) при $n = 0$ и стремится к нулю при $n \to \infty$.

Таким образом, для поверхности с распределением произвольного типа степень неоднородности может изменяться (при неизменном интервале изменения аргумента x) от $1/H$ — равномерно неоднородная поверхность, до нуля — приближение к однородной поверхности. В свою очередь степень неоднородности для равномерно неоднородной поверхности может изменяться от нуля ($H \to \infty$) (однородность) до неограниченно больших величин ($H \to 0$).

Вычисляя величину ε, определяемую выражением (5), мы можем сравнивать между собой распределения как одного, так и различных типов по степени их неоднородности.

Воспользуемся описанным методом для определения степени неоднородности углей с различными примесями, исследованных Кейер и Манько [19]. Как показывает вычисление, для всех образцов углей соблюдается неравенство $He^{\alpha E_0} \ll \alpha$ и, следовательно, мы можем вычислять степень неоднородности по приближенной формуле (11), используя для этого значения α, приведенные в табл. 1.

Вычисленные таким путем значения степени неоднородности для адсорбции водорода и кислорода на углях, изучавшихся Кейер и Манько [19], приведены в табл. 2. Данные этой таблицы показывают, что наличие в угле примесей отражается на степени неоднородности, причем по разному, в зависимости от природы примеси и адсорбирующегося вещества.

Таблица 2

Величины степени неоднородности поверхностей различных углей при адсорбции водорода и кислорода

Угли	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ в кал/г-мол.
Адсорбция водорода	
Сахарный	0,67
Обеззоленный березовый (содержание золы 0,4%)	1,03
» » с добавкой 1% Ag	1,42
» » » 1% Fe	1,61
» » » 1% Pt	2,22
Березовый зольный (содержание золы 3,0%)	2,70
Обеззоленный березовый с добавкой 1% K	2,77
» » » 1% Ca	3,17
» » » 1% Ni	3,40
Адсорбция кислорода	
Сахарный	0,32
Обеззоленный березовый	1,38
» » с добавкой 1% Pt	1,40
» » » 1% Fe	1,42
Березовый зольный (содержание золы 3,0%)	1,60
Обеззоленный березовый с добавкой 1% Ni	1,65
» » » 1% Ag	1,67
» » » 1% K	2,50
» » » 1% Ca	3,13

Сравнивая степень неоднородности угля БАУ с содержанием 3% золы со степенью неоднородности того же угля, но с содержанием золы, сниженным специальной обработкой до 0,4%, видим, что степень неоднородности

ε во втором случае меньше как при адсорбции водорода, так и при адсорбции кислорода. Еще меньше степень неоднородности для сахарного угля, содержание золы в котором на порядок ниже, чем в обеззоленном БАУ (табл. 3). Таким образом, с возрастанием содержания в угле естественных зольных примесей возрастает и степень неоднородности его поверхности по энергиям активации активированной адсорбции.

Влияние на степень неоднородности оказывают не только естественно присутствующая зола, но и искусственно вводимые добавки металлов. Как видно из табл. 2, добавки серебра, железа, платины, калия, кальция, никеля увеличивают степень неоднородности при введении в обеззоленный БАУ, хотя и в разной степени, в зависимости от природы добавки и адсорбирующегося газа. Степень неоднородности сахарного угля также увеличивается при введении добавки, как это видно из табл. 4, составленной по данным Бурштейн [20] и по данным Кейер и Манько [19].

Таблица 3

Величины степени неоднородности поверхности углей с различной зольностью в случае адсорбции водорода и кислорода

Угли	Содержание золы в %	ε·10⁻⁴ кал/г-мол. адсорбция водорода	ε·10⁻⁴ кал/г-мол. адсорбция кислорода
Сахарный	0,05	0,67	0,32
Березовый обеззоленный	0,4	1,03	1,33
Березовый зольный	3,0	2,70	1,60

Симбатность изменения степени неоднородности с изменением количества примеси, наблюдаемая для естественных зольных примесей, имеет место также и в случае искусственно вводимых добавок. Из табл. 4 видно, что степень неоднородности обеззоленного угля БАУ с добавками кальция возрастает с увеличением содержания кальция, а степень неоднородности сахарного угля увеличивается с увеличением содержания платины.

Приведенных данных недостаточно для установления зависимости степени неоднородности от количества примеси. Ясно лишь, что зависимость эта нелинейна. Степень неоднородности возрастает быстрее при малых количествах добавки (примеси) и более медленно при дальнейшем увеличении содержания примеси.

Таблица 4

Величины степени неоднородности поверхностей сахарного и березового углей с различными добавками, введенными в разном количестве

Адсорбция водорода: угли	ε·10⁻⁴ в кал/г-мол.	Адсорбция водорода *: угли	ε·10⁻⁴ в кал/г-мол.	Адсорбция окиси углерода *: угли	ε·10⁻⁴ в кал/г-мол.
Обеззоленный березовый	1,03	Сахарный	0,73	Сахарный	0,67
Обеззоленный березовый с добавкой 0,01% Ca	2,00	Сахарный с добавкой 0,02% Pt	0,96	Сахарный с добавкой, 0,2 Pt	1,2
Обеззоленный березовый с добавкой 0,1% Ca	3,30	Сахарный с добавкой 0,2% Pt	0,83		
Обеззоленный березовый с добавкой 1,0% Ca	3,34	Сахарный с добавкой 1,0% Pt	0,83		

* По данным Бурштейн [20].

Таким образом, наличие в угле примесей влияет на степень неоднородности поверхности, во всех случаях вызывая ее увеличение. Такое действие добавок относится не только к адсорбции кислорода и водорода, но и к адсорбции других газов, что видно из табл. 4, где приведены величины степеней неоднородности для адсорбции окиси углерода на сахарном угле без добавок и на сахарном угле с добавкой 0,2% платины (рассчитанные по данным Бурштейн [20]).

Степень неоднородности поверхности в отношении активированной адсорбции данного газа является, вовидимому, довольно устойчивой характеристикой. Степень неоднородности, подсчитанная по данным Рида и Уиллера [21] по адсорбции кислорода на березовом угле, оказалась довольно близкой к величине, полученной по данным Кейер и Манько [19] (табл. 5). В случае адсорбции водорода степень неоднородности для сахарного угля, подсчитанная по данным Кейер и Рогинского, близка к значениям этой величины, вычисленным по данным Бурштейн (табл. 5).

Таблица 5

Величины степени неоднородности поверхностей сахарного и березового углей для адсорбции водорода и кислорода по различным данным

Адсорбирующийся газ	Уголь	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ в кал/г-мол.	По данным
Водород	Сахарный	0,67 0,73	Кейер и Рогинский Бурштейн [18]
Кислород	Березовый	1,82 1,60	Рид и Уиллер Кейер и Манько

Приведенный выше анализ экспериментальных данных по кинетике активированной адсорбции подтверждает высказанное ранее предположение о связи между неоднородностью поверхности и наличием на последней посторонних примесей. Поскольку во всех случаях введение новых примесей или увеличение количества ранее имевшихся увеличивает степень неоднородности, то, очевидно, основной причиной неоднородности является именно наличие примесей. С этой точки зрения понятно, почему все исследованные адсорбенты оказались неоднородными по своим адсорбционным свойствам, так как трудно представить себе поверхность реального твердого тела, совершенно свободную от примесей.

Обращает на себя внимание неизменность типа распределения, во всех случаях оказавшегося экспоненциальным. Один и тот же тип распределения имеет место в случае угля с естественной зольностью, угля, частично освобожденного от золы, и углей с искусственно введенными добавками. Тот же экспоненциальный тип распределения характерен для сахарного угля, как и для березового. Анализ данных, полученных различными исследователями в разное время и с различными образцами, во всех случаях указывает на показательное распределение активных центров по энергиям активации активированной адсорбции. Это имеет место как в случае адсорбции водорода и кислорода, так и в случае адсорбции других газов, и не только на угле, но и на других адсорбентах. Такое постоянство статистических характеристик поверхностей говорит о существовании какого-то свойства, общего всем или большому числу адсорбентов. Согласно изложенному выше, это свойство должно быть связано с наличием на поверхности посторонних примесей.

Нечувствительность типа распределения к природе примеси наводит на мысль, что для широкого круга веществ действие примеси на распределение происходит по одному и тому же механизму независимо от ее природы. В частности, можно предположить наличие связи между распределением активных центров по величине активности и распределением отдельных включений примеси по их размерам. При этом должна существовать связь между размерами данного включения примеси и энергией активации адсорбции (как главной характеристикой активности) на данном адсорбционном центре, связанном с этим включением. Постоянство типа распределения по энергиям активации при этом допущении говорит о постоянстве типа распределения примесей по размерам включений. Параметры последнего распределения будут изменяться с изменением концентрации примеси, при неизменности типа распределения, как это имеет место, например в случае распределения по закону случайности (распределение Пуассона — Гаусса). В соответствии с этим будут изменяться и параметры распределения по энергиям активации.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод количественной оценки степени неоднородности распределений, применимый к распределениям любого типа.

2. Установлено изменение степени неоднородности поверхности активных углей по энергиям активации активированной адсорбции в зависимости от природы и количества посторонних примесей. Увеличение количества примесей во всех случаях ведет к увеличению степени неоднородности поверхности. На тип распределения примеси не оказывают влияния.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ЖФХ 15, 1 (1941); ЖФХ 15, 708 (1941).
2. С. З. Рогинский, ДАН 30, 23 (1941).
3. С. З. Рогинский, ЖПХ 17, 3, 97 (1944).
4. С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа 6, 43 (1949).
5. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целлинская, ЖФХ, 13, 1367 (1939).
6. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, ЖФХ 21, 539 (1947).
7. С. З. Рогинский, Т. Ф. Целлинская, ЖФХ 18, 477 (1944); ЖФХ 21, 919 (1947).
8. Г. М. Жаброва, ЖФХ 14, 1271 (1940)
9. В. А. Каржавин, Усп. хим. 16, 327 (1947).
10. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1948.
11. С. З. Рогинский, ЖФХ 21, 1143 (1947).
12. Г. М. Жаброва, Усп. хим. 20, 450 (1951).
13. В. И. Левин, Усп. хим. 17, 174 (1948). Сб. Проблемы кинетики и катализа, 7, 205 (1949).
14. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 7, 410 (1949).
15. Н. П. Кейер, ДАН 72, 1071 (1950).
16. О. М. Тодес, А. К. Бондарева, Г. А. Хачкурузов, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 7, 263 (1949).
17. В. И. Левин, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 7, 297 (1949).
18. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 5, 274 (1948).
19. Н. П. Кейер и Н. М. Манько, ДАН 83, 713 (1952).
20. Р. Х. Бурштейн, Докторская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Карпова (1940). Р. Х. Бурштейн, П. И. Левин, С. М. Петров, ЖФХ 5, 209 (1934).
21. R. Wheeler, J. Am. Chem. Soc. (L) 103, 1210 (1913).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

Е. Н. ЕГОРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ И ВЕСОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 1. К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ В СИЛИКАТАХ ПУТЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ЕЕ ИЗ РАСТВОРОВ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ

Методика выделения кремневой кислоты из кислых растворов и весового ее определения принадлежит к числу старейших аналитических методик. Существует обширная литература по изучению условий количественного выделения кремневой кислоты из растворов. Но, несмотря на большую экспериментальную работу в этой области, еще до настоящего времени остаются не вполне ясными условия, обеспечивающие полноту выделения и точность определения кремневой кислоты. Практика показывает много примеров значительных ошибок в определении кремневой кислоты, производимом как классическим, так и ускоренными методами. Эти ошибки нередки и при безупречном в техническом отношении выполнении прописи анализа. Неясность источников ошибок, повидимому, находит свое отражение и в существовании различных вариантов прописи анализа, рекомендуемых различными исследователями.

Общепринятый «классический» метод определения кремнезема в силикатах содержит, как известно, следующие операции:

1. Сплавление навески тонкоизмельченного силиката с содой или карбонатом натрия и калия и разложение сплава кислотой или непосредственно разложение навески кислотой, если силикат принадлежит к разлагаемым кислотами. При разложении сплава варьируется выбор кислоты и ее концентрация. Ряд авторов предпочитает разлагать сплав кислотой высокой концентрации [1, 2], другие не придают этому значения [3, 4, 5]. Чаще всего рекомендуется соляная кислота, но иногда предпочитают азотную, серную или хлорную кислоты.

2. Выпаривание досуха полученного раствора и высушивание сухого остатка с целью максимально возможной дегидратации выделенной кремневой кислоты и перевода ее в мало растворимую форму. Высушивание осуществляется или путем выдерживания сухого остатка в чашке на кипящей водяной бане, причем продолжительность такого выдерживания не фиксируется точно методиками, или рекомендуется высушивание сухого остатка в термостате при температуре 105—120° и выше.

Повидимому, небезразлично при этом, какие соли и в каких соотношениях присутствуют в сухом остатке и ведется ли работа в фарфоровой чашке или в платиновой. Платина предпочитается прежде всего потому, что перенос выделенной кремневой кислоты на фильтр легко осуществим при работе в платиновой чашке и трудно — в фарфоровой; с другой стороны, при работе в фарфоровых чашках неизбежен небольшой привес кремневой кислоты за счет разъедания кислотой чашки; обычно считается, что в фарфоровых чашках эти два противоположно направленных источника ошибок взаимно компенсируют друг друга. Но, помимо этого, самое высушивание в платиновой и в фарфоровой чашках идет, повидимому, в нестрого совпадающих условиях температуры при выдерживании чашки на водяной бане с кипящей водой.

3. Обработка концентрированной кислотой высушенного остатка с целью растворения основных солей железа, алюминия, титана и других металлов и выщелачивание сухого остатка водой для перевода солей в раствор. Дигерирование сухого остатка кислотами и выщелачивание солей по существующим прописям также выполняется различно: варьируется как количество и концентрация кислоты, так и продолжительность дигерирования и температура, при которой выполняется операция.

4. Фильтрование и промывание оставшейся нерастворенной кремневой кислоты. Промывание выделенной кремневой кислоты имеет существенное значение для полноты ее выделения. В выполнении этой операции нет единообразия. Осадок выделенной кремневой кислоты рекомендуется промывать водой или растворами кислот различной концентрации или даже раствором азотнокислого аммония; различна и рекомендуемая температура промывной жидкости. В литературе недостаточно освещен вопрос о том, в какой мере происходит переход кремневой кислоты обратно в раствор при промывании выделенного осадка ее и какие факторы имеют при этом решающее влияние.

5. Выделение оставшейся в растворе кремневой кислоты путем вторичного выпаривания фильтрата и повторения вышеописанных операций.

6. Прокаливание обоих осадков кремневой кислоты до постоянного веса, контрольная обработка кремнезема плавиковой и серной кислотами, выпаривание кислот, прокаливание и взвешивание нелетучего остатка. Эта операция выполняется в общем единообразно; температура, при которой ведется прокаливание, должна быть высокой.

7. Выделение кремневой кислоты из полуторных окислов, прокаливание ее до постоянного веса и контрольная обработка плавиковой и серной кислотами.

Известно, что двукратным выпариванием кислых растворов кремневая кислота не выделяется полностью. Оставшаяся в растворе кремневая кислота при осаждении аммиаком полуторных гидроокисей соосаждается с ними. Выделение кремневой кислоты из полуторных окислов является последней, седьмой, из вышеуказанных операций аналитического определения кремневой кислоты. Эта операция не всегда выполняется аналитиками, так как принято считать, что двукратным выпариванием раствора достигается почти полное выделение кремневой кислоты и оставшееся в растворе количество ее настолько мало, что им можно пренебречь. Однако приводимые некоторыми исследователями данные указывают на то, что в осадке полуторных окисей нередко оказывается еще значительное количество кремневой кислоты [6, 7]. Выделение кремневой кислоты из осадка R_2O_3 осуществляется либо растворением окислов в серной кислоте, либо сплавлением их с пиросульфатом калия.

Таким образом, «классический» метод выделения и весового определения кремневой кислоты выполняется не единообразно. Несмотря на то что этот метод неоднократно изучался, в аналитической литературе и руководствах по анализу силикатов нет единообразной прописи выполнения указанных операций. Еще более разнообразны варианты, принятые в практической работе лабораториями, ведущими анализ силикатов. Большая часть работ, посвященных исследованию выделения кремневой кислоты выпариванием растворов, относится к изучению двух операций этого метода, а именно: дегидратации сухого остатка, полученного выпариванием кислого эраствора, и промыванию выделенной из раствора кремневой кислоты; этим двум операциям исследователи придают особенно большое значение.

При изучении условий дегидратации большое внимание исследователей уделялось температуре высушивания остатка солей с точки зрения полноты выделения кремневой кислоты и чистоты выделенного осадка. Относительно температуры высушивания мнения исследователей расходятся. В руководстве по анализу минерального сырья [3] рекомендуется произ-

водить дегидратацию сухих остатков от первого и второго выпаривания только на водяной бане с кипящей водой; эта температура считается достаточной для перевода кремневой кислоты в труднорастворимое состояние.

Исследования Джильберта [8] также показали, что высушивание сухих солей в термостате при температуре выше 100° не дает преимуществ в полноте выделения кремневой кислоты по сравнению с дегидратацией на кипящей водяной бане. Однако ряд исследователей, на основании своих работ, рекомендует производить дегидратацию при температуре 105—120°, считая, что при этом достигается более полное выделение кремневой кислоты [9, 10, 11]. Исходя из этих исследований, Гиллебранд и Лендел [4] и Кольтгоф и Сендэл [5] рекомендуют производить высушивание сухого остатка, полученного после вторичного выпаривания, при температуре 105—110°. Наконец, некоторые методики предусматривают еще более высокую температуру дегидратации, а именно 140° [12, 13, 14].

Исследование влияния температуры дегидратации на полноту выделения кремневой кислоты проводилось в большинстве случаев на природных или технических силикатах, т. е. кремневая кислота выделялась из растворов, содержащих различные соли. Влияние различных солей на полноту выделения кремневой кислоты изучено в меньшей степени, чем влияние температуры дегидратации. Преимущественно исследовался вопрос о засоряемости выделенной кремневой кислоты различными примесями в зависимости от температуры ее дегидратации.

Влияние температуры дегидратации в присутствии значительных количеств солей алюминия, кальция и магния на полноту выделения кремневой кислоты и ее чистоту исследовал Джильберт [8] при анализе огнеупорных материалов и полевых шпатов. Присутствие кальция и алюминия не повышает, по его данным, перехода кремневой кислоты в раствор, даже если температура дегидратации достигает 280°, тогда как в присутствии магния увеличивается растворимость кремневой кислоты уже при невысокой температуре (120°), вследствие образования магниевого силиката, разлагаемого соляной кислотой. При исследовании на чистоту кремневой кислоты, выделенной при более высоких температурах дегидратации, автором не было обнаружено в ней кальция и при этих же условиях дегидратации был обнаружен в небольших количествах (десятые доли миллиграмма) магний.

Иордис [15] исследовал анализ бариевых, стронциевых и кальциевых силикатов, разлагаемых соляной кислотой. Своими исследованиями он показал, что наименее полно выделяется кремневая кислота при анализе кальциевых силикатов, из бариевых и стронциевых силикатов выделение кремневой кислоты происходит более полно. Однако за критерий полноты выделения автор принимает сумму процентов SiO_2 и основного окисла, близкую к 100%. Вместе с тем, автор находил в фильтрате после выделения SiO_2 и основного окисла (BaO) остаток, составлявший более 2% (вместо недостающих 0,14%), объясняя его «загрязнениями». Это обстоятельство заставляет относиться с сомнением к приводимым автором данным.

Иордис и Людевиг [13] при исследовании кальциевых, стронциевых и бариевых силикатов, разлагаемых кислотами, применили особые условия для выделения кремневой кислоты из раствора, чтобы показать более наглядно зависимость ее растворимости от присутствия указанных катионов. При дегидратации они достигали более полного удаления HCl путем последующего двукратного выпаривания сухого остатка с водой и высушивания до полного исчезновения запаха HCl. В этих условиях растворимость дегидратированной кремневой кислоты сильно возрастала и увеличивалась от бариевых силикатов к кальциевым. В тех же условиях присутствие щелочных солей еще более повышало растворимость кремневой кислоты.

Ленер и Труг [16] исследовали влияние температуры дегидратации

на засоряемость выделенной кремневой кислоты; кремневая кислота выделялась из растворов, содержавших соли кальция, магния и железа. Из приведенных авторами данных ясно, что в присутствии кальция выделяемый кремнезем мало засорялся им, хотя температура дегидратации достигала 150°. Это заключение совпадает с данными, приводимыми Гиллебрандом [17], который также не находил кальция в SiO_2 при анализе различных силикатов. По данным Ленера и Труга, дегидратация кремневой кислоты в присутствии магния при температурах выше 115° сопровождалась заметным «засорением» осадка магнием. В присутствии железа выделенная кремневая кислота всегда содержала значительные количества его даже в тех случаях, когда температура дегидратации не превышала 110°.

Промывание выделенного осадка кремневой кислоты ближайшим образом связано с переходом ее в раствор при обработке растворами различного состава. Этот вопрос являлся также предметом ряда исследований. Наиболее полное исследование растворимости кремневой кислоты в растворах соляной и серной кислот различной концентрации и при различных температурах проводилось Ленером и Мерриллом [18]. По данным этих авторов, растворимость кремневой кислоты возрастает с уменьшением концентрации кислоты в растворе и является максимальной в случае обработки осадка чистой водой. Показано также, что с повышением температуры растворимость возрастает. Цифровые данные, приводимые авторами, получены в условиях достижения состояния равновесия (т. е. насыщения раствора кремневой кислотой). Авторами установлено, что состояние равновесия достигается при температуре 25° через несколько суток, а при температуре 90° — через несколько часов.

Полученные данные представляют интерес, но воспользоваться ими для выводов аналитического характера полностью нельзя, так как условия, при которых раствор действует на кремневую кислоту в процессе анализа, сильно отличаются от условий, в которых проводили свои исследования авторы. Условия равновесия при анализе, повидимому, никогда не могут быть достигнуты, так как производимые аналитические операции значительно менее длительны. Однако характер растворения, т. е. зависимость растворимости кремневой кислоты от концентрации минеральной кислоты, и влияние температуры на растворимость, повидимому, сохраняются в условиях анализа.

Ленер и Труг [16] показали, что при обработке дегидратированной кремневой кислоты концентрированной, 20%-ной и 10%-ной соляной кислотой максимальный переход имеет место в случае 10%-ной HCl; обработка 20%-ной и концентрированной соляной кислотой дает близкие результаты. Этими же авторами показано, что при промывании дегидратированной кремневой кислоты 1%-ными растворами HCl, NaCl и NH_4Cl, а также водой, максимальный переход имеет место в случае промывания раствором NH_4Cl, меньший — NaCl и минимальный при промывании водой. Промывание дегидратированной, отмытой от хлор-иона кремневой кислоты соляной кислотой различной концентрации изучали Бухерер и Мейер [9]; ими показано, что минимальный переход в раствор кремневой кислоты дает промывание 10%-ной HCl, бо́льший — 15%-ной HCl и максимальный — 20%-ной HCl. Эти результаты противоположны данным цитированных выше исследований.

Хоулей [12], исследуя переход в раствор дегидратированной кремневой кислоты, пришел к выводу, что растворимость кремневой кислоты максимальная в 15—25%-ных растворах соляной кислоты; при меньшей или большей концентрации соляной кислоты растворимость уменьшается (приводимая авторами концентрация отнесена к объемным процентам соляной кислоты и в пересчете на весовую соответствует 6,5—11%). По данным автора, растворимость в чистой воде очень мала, но сильно возрастает в присутствии хлористого натрия. Все указанные авторы определяли

количество перешедшей в раствор дегидратированной кремневой кислоты путем выпаривания промывных вод, дегидратации сухого остатка, обработки его и отделения фильтрованием выделенной кремневой кислоты, т. е. путем, которым, с нашей точки зрения, полного выделения достичь невозможно.

Ввиду проведенных выше разноречивых данных, приводимых различными исследователями, нами была проведена экспериментальная работа, имевшая целью уточнить как влияние температуры дегидратации, так и влияние природы промывных растворов на полноту выделения кремневой кислоты из раствора при ее аналитическом определении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были проведены серии опытов дегидратации при различных температурах для выявления влияния длительности и температуры высушивания на полноту выделения кремневой кислоты. Исходным матдриалом для опытов служил аморфный, прокаленный до постоянного веса, химически чистый кремнезем. Предварительной обработкой плавиковой и серной кислотами определялась его чистота. Нелетучий остаток прокаленного кремнезема составлял 0,1%. Содержание нелетучих примесей (0,1%) уитывалось при вычислении навески для отдельных опытов. Количество взятого кремнезема — навеска — составляла 0,3—0,4 г. Навеска сплавлялась с 6-кратным количеством Na_2CO_3, сплав выщелачивался в платиновой чашке водой и разлагался концентрированной соляной кислотой. Кислый раствор выпаривался досуха и дегидратация проводилась при различных температурах. Дегидратированный гель обрабатывался 5 мл концентрированной соляной кислоты в течение 5 мин., после чего разбавлялся водой до ~50 мл и раствор выдерживался на кипящей водяной бане 10—15 мин. для растворения солей (NaCl). Выделенная кремневая кислота отделялась фильтрованием и промывалась в одних опытах горячим разбавленным раствором соляной кислоты, в других опытах — горячей водой. Фильтрат вторично выпаривался и после дегидратации сухого остатка в тех же условиях выделялась вторично кремневая кислота.

Промывание выделенного вторичным выпариванием осадка кремневой кислоты производилось или разбавленной соляной кислотой (1 : 99) или водой (в тех случаях, когда основная масса при первом выделении промывалась горячей водой). Оба осадка кремневой кислоты прокаливались до постоянного веса. Прокаленный кремнезем испытывался на чистоту обработкой смесью кислот ($HF + H_2SO_4$).

Полученные данные дегидратации кремневой кислоты при 100° приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, существенной разницы между количеством выделенной кремневой кислоты после 3-часовой дегидратации и дегидратации в течение 1 часа не обнаружено. Количество выделенной кремневой кислоты составляет в среднем 99,43% SiO_2 от количества взятого SiO_2 (среднее из 20 определений). Расхождение между отдельными определениями лежат в пределах 99,12—99,77%. При промывании выделенной при одинаковых условиях дегидратации кремневой кислоты разными промывными растворами — разбавленный раствор HCl и вода — существенного различия в полученных результатах для SiO_2 не обнаружено.

В следующей серии опытов проведена дегидратация при более высокой температуре, а именно при 108—110° и 114—120° в течение 1 часа. Полученные данные представлены в табл. 2.

При повышении температуры дегидратации до 110° количество выделенной кремневой кислоты несколько увеличивается и расхождение в найденном содержании SiO_2 между отдельными определениями меньше, чем в случае дегидратации при температуре ~100°. Среднее значение для най-

Таблица 1

№ по пор.	Условия выделения			Найдено SiO_2 в % к взятому количеству
	дегидратация		состав промывных растворов *	
	температура в °C	длительность в час.		
1	На кипящей водяной бане	3	Горячая вода	99,13
2	То же	3	»	99,43
3	»	3	»	99,58
4	»	1	»	99,77
5	»	1	»	99,69
6	»	1	»	99,62
7	»	1	Горячий раствор соляной кислоты (5 : 95)	99,32
8	»	1	То же	99,73
9	»	1	»	99,20
10	»	1	»	99,15
11	»	1	»	99,51
12	»	1	»	99,12
13	В термостате при 98—100°	1	»	99,47
14	То же	1	»	99,37
15	»	1	»	99,51
16	»	1	»	99,22
17	»	1	»	99,21
18	»	1	»	99,20
19	»	1	»	99,60
20	»	1	»	99,67

* Указанный раствор применялся при промывании основной массы кремневой кислоты (1 выделение). При вторичном выделении кремневая кислота промывалась разбавленным раствором соляной кислоты (1 : 99).

денного SiO_2 составляет 99,61% и расхождения между параллельными определениями лежат в пределах 99,41—99,80%.

В опытах 15 и 16 сплав разлагался HCl (1 : 1) и в параллельных пробах получилось хорошее совпадение (99,73—99,76). Более высокая температура дегидратации, а именно 114—120°, повидимому, не влияет на увеличение количества выделенной кремневой кислоты,— среднее значение содержания SiO_2 из 5 определений составляет 99,58% и расхождения между параллельными определениями лежат в пределах 0,5%.

Для выявления влияния состава раствора на полноту выделения кремневой кислоты нами проведены опыты выделения кремневой кислоты из солянокислых растворов, содержащих значительные количества хлористого натрия, в присутствии хлористых кальция, магния, титана и алюминия. Дегидратация кремневой кислоты проводилась на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Для отдельных опытов брались навески (0,3—0,4 г) х. ч. прокаленного до постоянного веса SiO_2 и навески соответствующего окисла. Смесь окислов сплавлялась с содой. Сплав разлагался HCl (1 : 1). Полученные данные приведены в табл. 3.

Как показывают приведенные данные, присутствие кальция и алюминия способствует более полному выделения SiO_2. Это совпадает с исследованиями Джильберта и противоречит данным, полученным Иордисом и Иордисом и Людевигом. Надо отметить, что Иордис проводил исследования кальциевых силикатов, разлагаемых кислотами, в отсутствие щелочных солей. Возможно, что в этих условиях не достигается достаточной дегидратации кремневой кислоты. Нам известно, что при разложении карбо-

Таблица 2

№ по пор.	Условия выделения		Найдено SiO_2 в % к взятому количеству
	температура дегидратации в °C	состав промывного раствора	
1	108—110	Горячий раствор соляной кислоты (5 : 95)	99,41
2	108—110	То же	99,79
3	108—110	»	99,80
4	108—110	»	99,71
5	108—110	»	99,79
6	108—110	»	99,43
7	108—110	»	99,68
8	108—110	»	99,62
9	108—110	»	99,51
10	108—110	»	99,55
11	108—110	»	99,52
12	108—110	»	99,65
13	108—110	»	99,60
14	108—110	»	99,62
15	108—110	»	99,76*
16	108—110	»	99,73*
17	114—120	»	99,86
18	114—120	»	99,27
19	114—120	»	99,52
20	114—120	»	99,52
21	114—120	»	99,77

* Сплав разлагался HCl (1 : 1).

натных пород растворимая кремневая кислота трудно дегидратируется выпариванием кислых растворов в присутствии значительных количеств хлористого кальция. Дальнейшие исследования указанных авторов

Таблица 3

№ по пор.	Взято в г					Найдено SiO_2 в % к взятому количеству		
	CaO	MgO	TiO_2	Al_2O_3	$SiO_2 : RO_n$ (весовое)	выделение 1	выделение 2	Всего
1	0,086	—	—	—	4,3	99,08	0,92	100,00
2	0,086	—	—	—	3,7	99,21	0,70	99,91
3	0,170	—	—	—	2,1	98,97	1,03	100,00
4	0,170	—	—	—	2,1	99,32	0,68	100,00
5	—	0,055	—	—	5,6	98,41	0,70	99,11
6	—	0,055	—	—	5,6	98,36	0,96	99,32
7	—	0,110	—	—	3,1	98,85	0,65	99,50
8	—	0,110	—	—	2,9	98,53	1,12	99,65
9	—	—	0,025	—	14,7	99,13	0,60	99,73
10	—	—	0,025	—	14,0	99,26	0,51	99,77
11	—	—	0,031	—	11,4	98,70	0,96	99,66
12	—	—	0,031	—	12,4	98,54	1,15	99,69
14	—	—	0,015	—	20,4	98,79	0,98	99,77
14	—	—	—	0,160	2,4	—	—	99,90
15	—	—	—	0,160	2,0	—	—	100,09

(Иордис и Людевиг) не сравнимы с данными исследований, полученных нами, так как ими существенно изменены условия анализа.

Полученные нами данные показывают, что присутствие магния (оп. 5—8) несколько уменьшает количество выделенной кремневой кислоты, хотя температура дегидратации была не выше 100°. В этих опытах нелетучий остаток, после обработки прокаленного кремнезема, содержал магний в количестве 0,4—0,2 мг MgO. Присутствие титана (оп. 9—13) заметно не влияет на полноту выделения кремневой кислоты, но значительно ее засоряет.

Исследование влияния температуры дегидратации на полноту выделения кремневой кислоты из растворов показало, что изменение температуры (выше 100°) сравнительно мало влияет на количественное выделение SiO_2. Но все же, при дегидратации кремневой кислоты при температуре, близкой к 100°, получаются в среднем несколько более низкие значения для найденного SiO_2. Надо также отметить, что в наших опытах мы применяли платиновые чашки и в этих условиях температура дегидратации при высушивании сухого остатка на кипящей водяной бане близка к 100°. При работе с фарфоровыми чашками дегидратация будет протекать в тех же условиях при более низкой температуре и, возможно, даст еще более низкое значение для найденного SiO_2. Поэтому в случае работы с фарфоровой чашкой следует рекомендовать проводить дегидратацию высушиванием сухого остатка в термостате при температуре 108—110°. Более высокая температура (118—120°) не даст увеличения количества выделенной кремневой кислоты, а в случае наличия магниевых солей, наоборот, будет способствовать переходу ее в раствор при дальнейшей обработке сухого остатка кислыми растворами.

С целью выявления степени перехода в раствор выделенной дегидратированной кремневой кислоты нами были проведены опыты промывания ее горячей водой и горячими разбавленными растворами соляной кислоты. В этой серии опытов мы производили раздельное определение кремневой кислоты, выделенной дегидратаций, содержащейся в фильтрате и промывных водах, собранных отдельно от основного фильтрата. Количество кремневой кислоты, оставшейся в основном фильтрате, обуславливается двумя возможными причинами: или неполным переходом кремневой кислоты в трудно растворимую форму при дегидратации или обратным переходом в раствор трудно растворимой формы при обработке сухого остатка кислым раствором, содержащим значительное количество хлористого натрия. На повышенную растворимость кремневой кислоты в присутствии хлоридов щелочных металлов существуют многократные указания в литературе, но сказать, какая из указанных причин имеет большее значение, в настоящее время мы еще не можем.

Количество кремневой кислоты в основном фильтрате и промывных водах, объем которых во всех опытах составлял 300 мл, определялось осаждением кремневой кислоты гидроокисью алюминия. Метод выделения кремневой кислоты путем соосаждения был разработан нами на синтетических растворах. На основании экспериментальных данных установлено количество алюминия, необходимое для количественного выделения из раствора кремневой кислоты соосаждением ее с гидроокисью алюминия.

Во всех приведенных опытах условия дегидратации кремневой кислоты и дигерирования ее были одинаковыми. Навеска прокаленного SiO_2 (х. ч.) сплавлялась с 2 г Na_2CO_3. Сплав разлагался в платиновой чашке 20 мл HCl (1 : 1) и раствор выпаривался на кипящей водяной бане досуха. Сухой остаток растирался стеклянным пестиком и высушивался в течение 1 часа при температуре 105—110°. После охлаждения сухой остаток смачивался 5 мл концентрированной соляной кислоты, и чашка оставлялась под часовым стеклом на 2—3 мин., затем прибавлялось 45 мл горячей воды и для растворения солей чашка, закрытая часовым стеклом, переносилась на кипящую водяную баню на 10 мин. Выделенная кремне-

вая кислота отделялась фильтрованием. Основные фильтраты собирались отдельно от промывных вод.

В опытах 1—3 промывание выделенной кремневой кислоты производилось горячей разбавленной соляной кислотой (5 : 95), в опытах 4—6— горячей водой и в опытах 7—8 — горячим 10%-ным раствором HCl. Объем промывных вод во всех опытах был одинаковым — 300 мл. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

№ по пор.	Найдено SiO_2 в % к взятому количеству			
	выделением дегидратацией	в основном фильтрате	в промывных водах	всего
1	98,54	0,63	0,89	100,06
2	98,59	0,77	0,69	100,03
3	98,97	0,45	0,53	99,95
4	98,53	0,55	0,80	99,88
5	98,56	0,58	0,77	99,91
6	98,01	0,95	1,00	99,96
7	97,43	0,96	1,48	99,92
8	98,04	0,77	1,34	100,15

Примечание. В опытах 1—3 промывание выделенной кремневой кислоты велось разбавленным раствором соляной кислоты (5 : 95); в опытах 4—6— горячей водой; в опытах 7—8—горячим раствором 10%-ной HCl.

Из полученных данных видно, что:

1. Суммарное количество найденной кремневой кислоты во всех приведенных опытах близко к 100%, из чего следует, что заметных потерь SiO_2 не было.

2. В основном фильтрате после выделения основной массы кремневой кислоты, количество найденного SiO_2 в параллельных опытах колеблется в широких пределах: от 0,45 до 0,96% (по отношению к взятому количеству). Это указывает на то, что, несмотря на одинаковые условия дегидратации, при относительно близком абсолютном исходном количестве кремневой кислоты (0,33—0,41 г), количество, оставшееся в растворе, может быть различно, т. е. имеются и другие, неучтенные факторы, определяющие полноту выделения кремневой кислоты. Нам кажется, что существенным фактором является глубина полимеризации кремневой кислоты в процессе операций, предшествующих высушиванию.

3. В промывных водах при промывании разбавленной горячей соляной кислотой (5 : 95) содержание SiO_2 составляет от 0,53 до 0,89%. При промывании горячей водой в раствор переходит несколько больше SiO_2 (0,77—1,00%). В случае промывания горячим 10%-ным раствором HCl наблюдается еще более высокий переход в раствор кремневой кислоты (1,48—1,34%). Таким образом, для промывания выделенного из солянокислого раствора осадка кремневой кислоты следует рекомендовать горячий сильно разбавленной раствор соляной кислоты (5 : 95).

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние условий дегидратации кремневой кислоты (продолжительности и температуры высушивания, присутствия солей) и условий промывания на полноту выделения ее из раствора.

2. Показано, что полнота выделения кремневой кислоты дегидратацией зависит не только от выбора условий дегидратации, промывания и

прочих обычно учитываемых аналитиками факторов, но и от других, не учитываемых условий; высказано предположение, что полнота выделения кремневой кислоты зависит от глубины полимеризации кремневой кислоты, достигнутой в процессе обработки, предшествующей высушиванию солей.

Институт химии силикатов Академии наук СССР

Поступило 15.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Красновский, Упрощенные методы анализа в стекольном производстве, Гизлегпром, М.—Л., 1937.
2. Н. А. Тананаев и М. К. Бычков, Зав. лаб. 4, 649 (1935).
3. Анализ минерального сырья, под редакцией Б. Г. Карпова, Ю. В. Морачевского и Ю. Н. Книпович, ОНТИ, Л., 1936.
4. В. Гиллебранд и Г. Лендел, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, М., 1937.
5. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1948.
6. W. Hillebrand, Bull. U. S. Geol. Survey, 1910, стр. 418—424.
7. F. Steinbrecher, Sprechsaal. 59, 19, 295 (1926).
8. J. Gilbert, Analyst 15, 176 (1890).
9. H. Bucherer, F. Meier, Z. anal. Chem. 82, 35 (1930).
10. A. Lassieur, Z. anal. Chem. 72, 4, 160 (1927).
11. Bureau of Standard Methods of analysis for fired refractories. J. Am. Ceram. Soc. 11 (1928).
12. F. G Hawley, J. Eng. and. Min. 103, 13, (1917).
13. E. Jordis, W. Ludewig, Z. anorg. Chem. 47, 180 (1905).
14. A. Cameron, The Chem. News 69, 1794 (1894).
15. E. Jordis, Z. anorg. Chem. 45, 362 (1905).
16. V. Lenher, E. Troug, J. Am. Chem. Soc. 38, 5 (1916).
17. W. Hillebrand, J. Am. Chem. Soc. 24, 326 (1902).
18. V. Lenher, H. Merrill, J. Am. Chem. Soc. 39, 12 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

И. И. КОРНИЛОВ и К. А. ОСИПОВ

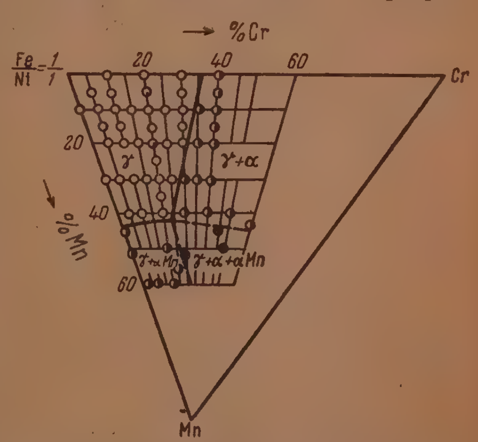
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ «СОСТАВ — ЖАРОПРОЧНОСТЬ» СПЛАВОВ ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО — ХРОМ — НИКЕЛЬ — МАРГАНЕЦ

Центробежным методом исследования жаропрочности [1, 2] за последние годы проводятся систематические исследования прочности металлических сплавов при высоких температурах. К настоящему времени этим методом изучены сплавы ряда двойных систем: Al — Mg; Mg — Cd, Ni — Cr [3, 4]; тройной системы: Fe — Cr — Ni [1], отвечающие непрерывным или ограниченным твердым растворам этих систем. В результате таких исследований были установлены некоторые закономерности в характере диаграмм «состав — жаропрочность» в зависимости от строения и природы фаз.

В литературе отсутствуют указания на систематические исследования диаграмм «состав — жаропрочность» сплавов четверной системы железо — хром — никель — марганец. Диаграмма состояния этой системы исследовалась авторами в течение ряда лет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, полученные при изучении свойств электросопротивления, твердости при комнатной температуре и жаропрочности при 800° сплавов одного из разрезов этой четверной системы. Основанием этого разреза является разрез тройной системы железо — хром — никель, проходящий от хромового угла на двойную систему железо — никель с постоянным отношением железа к никелю, равным 1 : 1; вершина его совпадает с вершиной тетраэдра, соответствующей 100%-ному содержанию марганца.

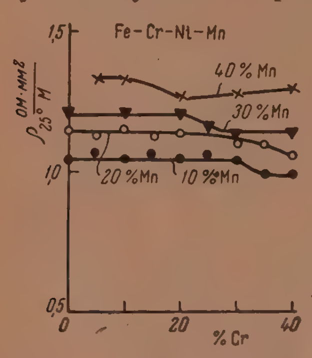


Фиг. 1. Изотермический разрез четверной системы при 800°: ○ — 1 фаза, ◑ — 2 фазы, ● — 3 фазы

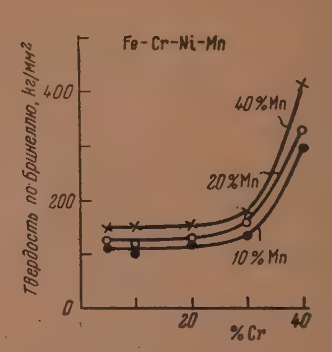
На фиг. 1 представлена часть этого разреза для температуры 800°. Намеченная здесь граница γ твердого раствора на стороне тройной системы железо — хром — никель проведена по литературным данным [5]. На стороне тройной системы железо — никель — марганец и в других частях данного разреза четверной системы границы проведены на основании экспериментального изучения микроструктуры, твердости, удельного электросопротивления закаленных от температуры 800° сплавов.

После отливки все сплавы подвергались гомогенизационному отжи
в течение 48 час. при 1100°, медленному охлаждению в печи до 800°
закалке с этой температуры.

Не все двухфазные и трехфазные области, смежные с твердым раств
ром, тщательно исследовались и поэтому некоторые из них на фиг.
условно обозначены пунктирными линиями. Сплавы, расположенн
близко к границе твердого раствора, подвергались химическому анализ
При этом было установлено только незначительное отклонение их соста
от заданного по расчету. На этом основании большинство сплавов хим
ческому анализу не подвергалось.



Фиг. 2. Удельное электросопротивление закаленных от 800° четверных сплавов в зависимости от состава



Фиг. 3. Твердость закаленных от 800° четверных сплавов в зависимости от состава: • — 10% марганца, о—о — 20% марганца, ×—× — 40% марганца

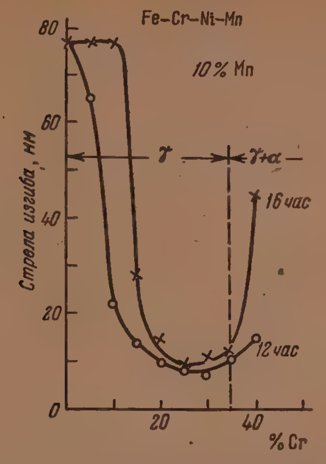
Изменение удельного сопротивления закаленных от 800° сплавов это
разреза в зависимости от их состава показано на фиг. 2. Здесь кажда
кривая соответствует сплавам с постоянным содержанием марганца
переменным содержанием других компонентов. Изменение хода кривы
совпадает с изменением фазового состава сплавов, с переходом от одн
фазной области γ твердого раствора к двухфазной области $\gamma + \alpha$, чт
подтверждалось микроанализом. Обращает на себя внимание факт, чт
удельное электросопротивление γ твердого раствора почти не изменяетс
при изменении в нем содержания хрома, тогда как увеличение содержа
ния марганца в γ-твердом растворе приводит к значительному возраста
нию электросопротивления.

Кривые изменения твердости закаленных от 800° сплавов представлен
на фиг. 3; из них можно видеть, что твердость твердого раствора почт
не изменяется при изменении в нем содержания хрома; мало сказываетс
и увеличение содержания марганца. Переход от γ твердого раствора
двухфазной области $\gamma + \alpha$ сопровождается значительным возрастание
твердости.

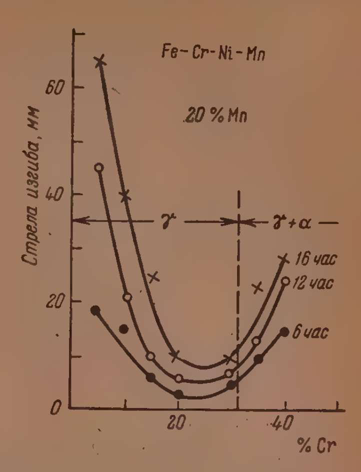
Диаграмма состав — жаропрочность сплавов данного разреза изучалас
путем измерения стрелы изгиба образцов, полученной действием центр
бежной силы [1]. Литые образцы длиной 80 мм и диаметром 3,85 мм
предварительно отожженные 48 час. при 1100°, подвергались изгибу в теч
ние определенного времени (6, 12 и 16 час.) при 800° и после каждо
периода времени определялась стрела изгиба образцов. Начальное напр
жение для деформации было выбрано 2,78 кг/мм².

Кривые изменения стрел изгиба в зависимости от химического соста
ва сплавов представлены на фиг. 4, 5 и 6. Они указывают, что при любо
содержании марганца величины стрел изгиба сплавов из области
твердого раствора довольно резко убывают при увеличении в сплава

содержания хрома. Переход из области γ твердого раствора в двухфазную область $\gamma + \alpha$ во всех случаях сопровождается значительным увеличением величин стрел изгиба. Следовательно, для данной четверной систе-

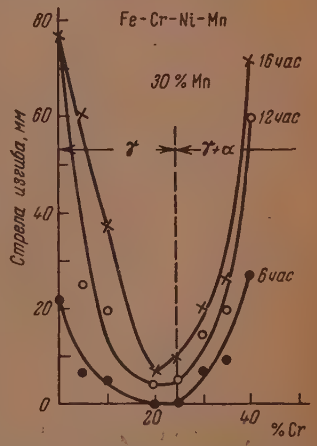


Фиг. 4. Стрела изгиба четверных сплавов при 800° в зависимости от содержания хрома (10% марганца)



Фиг. 5. Стрела идзгиба четверных сплавов при 800° в зависимости от содержания хрома (20% марганца)

мы, так же как и тройной системы Fe— Ni — Cr [1], подтверждается факт, что гетерогенизация γ твердого раствора вторым твердым раствором α приводит к снижению жаропрочности или сопротивляемости сплавов пластической деформации при высоких температурах. Здесь следует обратить внимание на то, что между изменением прочности (по твердости) сплавов в зависимости от состава с гомогенной и гетерогенной структурой при комнатной температуре и жаропрочностью тех же составов сплавов не имеется прямого соответствия. Наоборот, гетерогенные сплавы, имеющие высокую твердость при комнатной температуре, показывают наименьшую жаропрочность при 800° (см. фиг. 3, 4, 5 и 6).

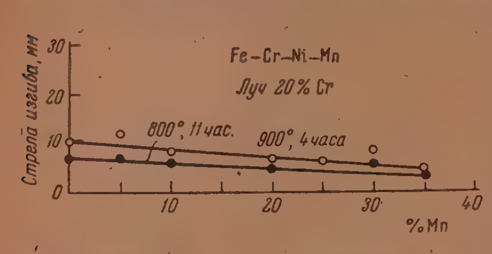


Фиг. 6. Стрела изгиба четверных сплавов при 800° в зависимости от содержания хрома (30% марганца)

Интересен также факт, что увеличение стрелы изгиба сплавов рассматриваемого разреза четверной системы железо — хром — никель — марганец сказывается значительно раньше, чем состав их попадает в явно двухфазную область. Увеличение стрелы изгиба заметно проявляется уже тогда, когда по своему составу сплавы не доходят еще до границы предельной растворимости компонентов в γ твердом растворе. Причем ни в одном из сплавов, по составу расположенных в области γ твердого раствора близко к его границе и показывающих увеличение стрел изгиба до перехода через эту границу, до нагружения их изгибающим усилием нам не удавалось установить присутствие второй фазы ни при помощи микроанализа, ни при помощи измерения удельного электросопротивления или твердости. Есть основания утверждать, что ускоренное

пластическое течение твердого раствора, по составу близко расположенного к границе предельной растворимости, в этой системе связано с недостаточной степенью отжига исходного твердого раствора или с другими факторами.

Наши опыты показывают, что марганец не снижает сопротивляемости пластической деформации сплавов, отвечающих твердому раствору четверной системы железо — хром — никель — марганец. Наоборот, увеличение содержания марганца приводит даже к возрастанию этой сопротивляемости, хотя и небольшому. Это можно видеть из фиг. 7, где показано изменение стрелы изгиба сплавов рассматриваемого разреза, по составу расположенных на луче с 20 % хрома, в зависимости от содержания в них марганца. Экспериментальные точки были получены за 11 час. испытания при 800° и за 4 часа при 900°. На основании изложенного можно сделать вывод, что в некоторых сплавах, работающих при высоких температурах, можно понизить содержание никеля за счет марганца. При этом, однако, следует иметь в виду, что повышение содержания марганца в сплавах приводит к снижению их жаростойкости. Поэтому легирование сплавов марганцем должно сопровождаться одновременным легированием и другими элементами, повышающими жаростойкость. К аналогичным выводам, как известно из литературы, приходили и другие авторы, изучавшие сплавы с марганцем иными методами.



Фиг. 7. Влияние марганца на величину стрелы изгиба при 800° четверного γ твердого раствора.

ВЫВОДЫ

1. Приведены экспериментальные данные по изучению электросопротивления и твердости при комнатной температуре и жаропрочности при 800° сплавов одного из разрезов четверной системы железо — хром — никель — марганец.

2. Диаграмма состав — жаропрочность сплавов этой системы показывает, что в области четверного γ твердого раствора жаропрочность значительно возрастает при увеличении содержания хрома в твердом растворе. Увеличение содержания хрома выше предельного насыщения или в области γ + α фаз приводит к резкому уменьшению сопротивляемости деформации сплавов при 800°.

3. Твердость гетерогенных сплавов (γ + α фаз) в зависимости от содержания хрома при комнатной температуре резко возрастает, а жаропрочность сплавов в той же гетерогенной области резко падает.

4. Увеличение содержания марганца в четверных твердых растворах вызывает незначительное повышение жаропрочности этих сплавов.

На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что во многих сплавах, основу для которых составляет система железо — хром — никель, марганец может заменить значительное количество никеля без существенного изменения их сопротивляемости пластической деформации. Однако замена никеля марганцем должна всегда сопровождаться дополнительным легированием сплава компонентами, повышающими жаростойкость сплавов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Корнилов, Зав. лаб., № 1, 76 (1949).
2. И. И. Корнилов, Изв. СФХА АН СССР 18, 72 (1949).
3. И. И. Корнилов и А. А. Азовская, Изв. СФХА АН СССР 18, 83 (1949).
4. И. И. Корнилов, Л. И. Пряхина и Т. Ф. Чуйко, Изв. СФХА АН СССР 19, 437 (1950).
5. P. Schafmeister u. R. Ergang. Arch. f. Eisenhüttenw. 12, 9 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

А. А. ДОБРИНСКАЯ, В. Г. МАРКОВИЧ и М. Б. НЕЙМАН

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ

СООБЩЕНИЕ 5. ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $CH_3CHO + H_2O$

В связи с нашими работами по холоднопламенному окислению углеводородов [1—3] мы встретились с необходимостью разгонки водных растворов различных альдегидов, в том числе ацетальдегида. Оказалось, что в литературе почти нет данных о давлении и составе пара растворов ацетальдегида. Однако, помимо практического интереса, этот вопрос представляет также и теоретический интерес, поскольку известно, что ацетальдегид склонен к образованию гидратов и поэтому его водные растворы должны сильно отступать от законов идеальных растворов.

Давление и состав пара водных растворов ацетальдегида определял Паскаль с сотрудниками [4], Ковалев [5], Бушмакин и Кучинская [6]. Работа Паскаля, выполненная более 30 лет назад методом перегонки смесей уксусной кислоты, уксусного альдегида и воды, имела целью получить данные, необходимые для заводов синтетической уксусной кислоты. Бушмакин и Кучинская приводят общее давление пара только для разбавленных растворов.

Ориентировочные значения парциальных давлений ацетальдегида эти авторы получают, предположив, что парциальное давление водяного пара может быть рассчитано по закону Рауля. Конечно, подобное допущение не выдерживает критики. Работа Ковалева в части, касающейся определения упругости пара, методически ошибочна и поэтому полученные данные не заслуживают доверия.

Учитывая изложенное, мы поставили перед собой задачу определить давление и состав пара водных растворов ацетальдегида в широком интервале концентраций и в области температур от 0 до 25°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Методика опытов

Применявшийся для опытов ацетальдегид готовился из продажного ацетальдегида через паральдегид, причем последний для очистки подвергался двукратной перегонке. Ацетальдегид готовился деполимеризацией паральдегида под влиянием небольшого количества концентрированной серной кислоты, после чего он дважды перегонялся в атмосфере азота. Полученный продукт имел температуру кипения 19,8° при 760 мм; его давление пара при различных температурах хорошо совпадало с данными, приведенными в работе Джильмура [7].

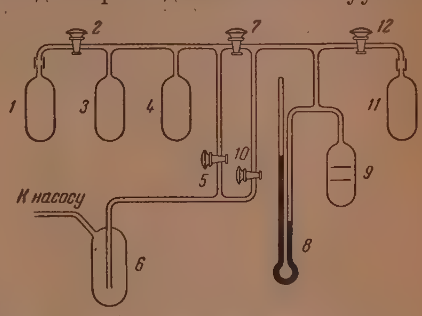
Содержание ацетальдегида в растворах определялось гидроксиламиновым методом. Как видно из результатов нескольких анализов, приведенных в табл. 1, гидроксиламиновый метод позволяет определять ацетальдегид с ошибкой, не превышающей 1—1,5%. Общее давление пара растворов ацетальдегида определялось статическим методом, как описано в работе одного из авторов [8].

Таблица 1

Проверка точности гидроксиламинового метода

Концентрация CH_3CHO в вес. %					Найдено CH_3CHO в % от взятого
взято	найдено				
	I	II	III	среднее	
2,86	2,84	2,84	2,81	2,83	98,9
4,85	4,89	4,85	4,87	4,87	100,4
8,20	8,08	8,07	8,09	8,08	98,5
20,5	20,30	20,36	20,39	20,35	99,2

Для приготовления растворов ацетальдегида, не содержащих воздуха, была собрана вакуумная установка, часть которой схематически изображена на фиг. 1. Ампула *1* с ацетальдегидом присоединялась к вакуумной установке на каучуке. Ацетальдегид охлаждался жидким воздухом и установка откачивалась через краны *2* и *5* при открытом кране *7*. Далее сосуд Дьюара с жидким воздухом переносился под ампулу *3*, кран *5* закрывался и ацетальдегид перегонялся в ампулу *3*. Выделившийся при этом воздух, давление которого можно было определить при помощи манометра *8*, откачивался, причем закрывался кран *2* и открывался кран *5*. Далее кран *5* закрывался, сосуд Дьюара с жидким воздухом переносился под ампулу *4* и ацетальдегид перегонялся из ампулы *3* в ампулу *4*. Выделившийся при этом воздух снова откачивался. Перегонка ацетальдегида из ампулы *3* в ампулу *4* и обратно с откачкой выделяющегося воздуха продолжалась до полного удаления воздуха из прибора.



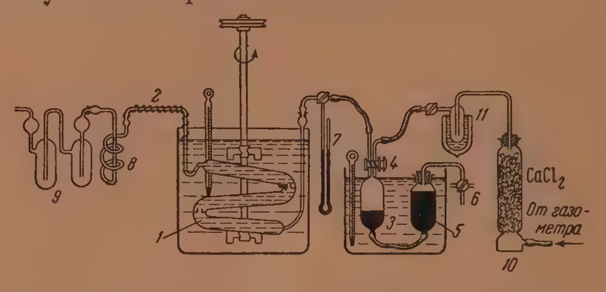
Фиг. 1. Схема установки для приготовления растворов уксусного альдегида в воде, не содержащих воздуха

Далее краны *5* и *7* закрывались и замороженный ацетальдегид хранился в ампуле *3* или *4*. Ампула *11* с дестилированной водой присоединялась на каучуке к установке. Вода замораживалась и воздух откачивался через краны *12* и *10*. Далее кран *10* закрывался, сосуд Дьюара с жидким воздухом переносился под ампулу *9*, куда и перегонялась вода. Выделившийся растворенный воздух откачивался. Операция перегонки воды из ампулы *11* в ампулу *9* и обратно с откачкой воздуха повторялась несколько раз до полного удаления воздуха из системы. При всех вышеописанных операциях пары ацетальдегида и воды не попадали в насос благодаря ловушке *6*, охлаждаемой жидким воздухом.

На ампуле 9 наносились 2 метки, отвечающие объему намеченного к приготовлению раствора (верхняя метка) и объему воды, содержащейся в этом растворе (нижняя метка). В ампулу *9* перегонялась вода в таком количестве, что ее уровень приходился несколько выше метки. Далее закрывался кран *12* и избыток воды со следами воздуха откачивался через кран *10*. Затем кран *10* закрывался и вода в ампуле *9* замораживалась. Кран *7* открывался и ацетальдегид понемногу перегонялся в ампулу *9* до тех пор, пока уровень раствора не достигал верхней метки. Тогда кран *7* закрывался и ампула *9* с манометром *8* отпаивались от установки в месте перетяжки. Раствор перемешивался путем встряхивания ампулы. Ампула

9 погружалась в термостат, температура которого могла поддерживаться постоянной с точностью до 0,01°. Выступающие из термостата части прибора обогревались электрическим током во избежание конденсации паров. Давление пара раствора определялось при 0; 12,04 и 24,77°. После окончания измерений раствор замораживался; ампула отрезалась и концентрация ацетальдегида в растворе определялась гидроксиламиновым методом.

Парциальное давление паров ацетальдегида определялось динамическим методом, неоднократно применявшимся Вревским [9, 10], Шоу и Бутлером [11] и другими исследователями. Для этой цели применялась установка, схематически изображенная на фиг. 2. Порядок проведения опыта на этой установке кратко описан ниже.



Фиг. 2. Схема установки для определения парциального давления паров ацетальдегида динамическим методом

Ртутный газометр *3* наполнялся через колонку *10* и ловушку *11* сухим азотом до метки, замерялись его давление по манометру *7* и температура, после чего кран *4* закрывался и уравнительная склянка *5* поднималась. Барботер *1* наполнялся из воронки, соединяемой встык с вводной трубкой, охлажденным раствором ацетальдегида. Отверстия барботера на выводной трубке закрывались пробочками. Барботер помещался в термостат, нагретый несколько выше заданной температуры, и соединялся с манометром при закрытом положении трехходового крана. Включался обогрев выводной трубки *2*. Ловушка *8*, закрытая пробочками, взвешивалась на аналитических весах. Затем к одному концу ее присоединялся счетчик пузырьков *9* с крепкой серной кислотой и ловушка опускалась в сосуд Дьюара с жидким воздухом. Когда давление в ловушке уравнивалось с атмосферным, счетчик присоединялся к ловушке обратным концом. При достижении в термостате заданной температуры выводная трубка барботера присоединялась к ловушке и осторожным открыванием крана *4* начиналось пропускание азота со скоростью 15—20 пузырьков в 10 сек., что отвечало скорости ~ 300 мл/час. В этот момент отмечалось время начала опыта. В некоторых опытах для контроля насыщения азот пропускался с большей скоростью ~ 500 мл/час. Постоянная скорость пропускания азота поддерживалась постепенным поднятием уравнительной склянки *5* и контролировалась счетом пузырьков. Когда весь азот из газометра был пропущен, кран *4* закрывался, ловушка отключалась от барботера, выводная трубка которого закрывалась пробочкой. Отмечалось время окончания опыта. В течение опыта производились замеры температуры обоих термостатов, давления и скорости пропускания азота.

После окончания опыта ловушка вынималась из сосуда Дьюара и до начала плавления ее содержимого для выравнивания давления оставлялась с одним открытым отводом, после чего во избежание потери ацетальдегида он закрывался пробочкой. После достижения комнатной температуры ловушка взвешивалась. Затем ее содержимое переносилось в мерную колбочку, раствор доводился до метки и пробы его брались на анализ.

Объем паров ацетальдегида рассчитывался по формуле

$$V_{CH_3CHO} = \frac{22400 \cdot T \cdot 760 \cdot x}{273 \cdot p \cdot 44}, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура; x — вес ацетальдегида в ловушке; p — давление, при котором проводился опыт. По сходной формуле рассчитывался объем водяных паров V_{H_2O}; объем азота V_{N_2} можно было легко рассчитать, зная объем ртутного газометра (447,7 мл), а также давление и температуру азота. Парциальное давление паров ацетальдегида рассчитывалось по формуле:

$$p_{CH_3CHO} = \frac{pV_{CH_3CHO}}{V_{N_2} + V_{CH_3CHO} + V_{H_2O}} \quad (2)$$

II. Результаты опытов

Сначала мы определили общую упругость пара водных растворов ацетальдегида и рассчитали парциальные давления паров ацетальдегида и воды, воспользовавшись формулой Дюгема [12]. Для проверки правильности результатов вычислений мы экспериментально определили для ряда растворов парциальные давления пара ацетальдегида.

Определение давления пара бинарной системы $CH_3CHO + H_2O$. Результаты наших определений общего давления пара водных растворов ацетальдегида статическим методом приведены в табл. 2.

Таблица 2

Общая упругость пара водных растворов ацетальдегида

Количество ацетальдегида в растворе		Давление в мм рт. ст. при температуре в °C		
в вес. %	в мол. %	24,77	12,04	0,0
11,4	5,0	189,5	89	40
27,6	13,4	436	219	90
36,2	18,9	564	312	139
50,2	29,3	672	383	191,5
76,7	57,4	769	470	277
81,5	64,3	789	483	282
86,6	72,7	791	488	292
96,0	90,6	841	524	315
100,0	100,0	761*	562	346,5

* Это определение было сделано при 19,8°.

Полученные нами значения давления пара чистого ацетальдегида совпадают с данными Джильмура [7] и Рота [13] с точностью до 3 — 5 мм.

Наши данные могут быть выражены формулой

$$\lg p = 7{,}821 - \frac{6000}{2{,}3RT}, \quad (3)$$

из которой следует, что скрытая теплота парообразования ацетальдегида в области температур 0—25° равна 6000 кал/моль. Эта величина хорошо согласуется со значениями скрытой теплоты парообразования ацетальдегида, найденными Ротом [13] (6020 кал/моль) и Бертло [14] (6000 кал/моль). Для расчета парциальных давлений пара при помощи формулы

Дюгема мы пытались воспользоваться методом Маргулеса [15]. Однако этот метод с использованием в показателе членов, содержащих только вторые и третьи степени x, не дал удовлетворительных результатов. Поэтому мы воспользовались методом последовательных приближений, предложенным Бозе [16]. Этим методом мы искали значения парциальных давлений паров ацетальдегида и воды по их сумме

$$p_{CH_3CHO} + p_{H_2O} = p \tag{4}$$

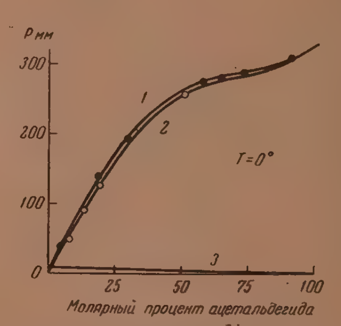
и отношению

$$\frac{p_{CH_3CHO}}{p_{H_2O}} = -\frac{x}{1-x}\frac{\frac{dp_{CH_3CHO}}{dx}}{\frac{dp_{H_2O}}{dy}} \tag{5}$$

Таблица 3

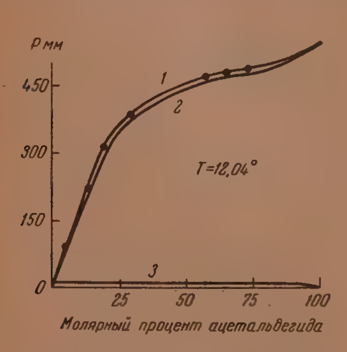
Парциальные упругости ацетальдегида, рассчитанные по методу Бозе

Количество ацетальдегида в мол. %	Давление в мм рт. ст. при температуре в °С		
	24,77	12,04	0,0
10	315	159	68
20	558	293	134
30	655	379	192
40	702	426	236
50	734	454	263
60	755	470	276
70	773	477	284
80	792	490	297
90	827	510	312

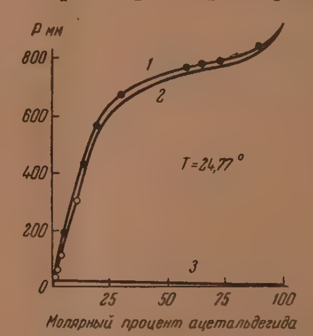


Фиг. 3. Кривые давления пара бинарной системы $CH_3CHO + H_2O$ при 0°: *1* — общее давление пара; *2* и *3* — парциальные давления уксусного альдегида и воды

Последнее отношение вытекает из формулы Дюгема. Результаты расчетов парциальных давлений ацетальдегида для ряда растворов приведены в табл. 3. Кривые общих и парциальных давлений пара растворов представлены на фиг. 3, 4 и 5. Как видно из рассмотрения кривых, давление пара растворов ацетальдегида при всех изученных температурах имеет



Фиг. 4. Кривые давления пара бинарной системы $CH_3CHO + H_2O$ при 12°: *1* — общее давление пара: *2* и *3* — парциальные давления уксусного альдегида и воды



Фиг. 5. Кривые давления пара бинарной системы $CH_3CHO + H_2O$ при 24,77°: *1* — общее давление пара; *2* и *3* — парциальные давления уксусного альдегида и воды

большее значение, чем это имело бы место, если бы эти растворы были идеальными. На кривых давления пара не имеется экстремумов и, следовательно, по законам Коновалова [17] водные растворы ацетальдегида не являются азеотропными.

Определение парциальных давлений паров ацетальдегида. Определение парциальных давлений ацетальдегида динамическим методом мы производили при 0 и 24,71°. Результаты опытов при 24,71° приведены в табл. 4.

Таблица 4

Парциальная упругость пара водных растворов ацетальдегида при 24,77 °С

Концентрация альдегида в растворе: в вес. % / в мол. %	2,6 / 1,05	4,85 / 2,0	4,85 / 2,0	8,2 / 2,5	20,4 / 9,50
Номер опыта	2	3	4	6	8
Пропущено азота в мл	457,8	462,5	459,3	457,3	461,1
Общий вес конденсата в г	0,0662	0,1018	0,1022	0,1763	0,6473
Вес альдегида по анализу в г	0,0430	0,0817	0,0814	0,1530	0,6180
Вес воды по разности	0,0232	0,0201	0,0207	0,0233	0,0293
Объем паров альдегида в мл	23,5	45,1	45,0	83,6	337,5
Общий объем азота и паров в мл	512,3	534,7	532,2	572,0	837,7
Давление в мм	772,5	766,0	766,2	773,5	774,7
Давление паров ацетальдегида в мм	35,5	64,6	64,8	113,1	312,0

Как видно из сравнения 3 и 4 столбцов табл. 4, где приведены результаты опытов с растворами, содержащими 2 мол. % CH_3CHO, давления паров, найденные в двух контрольных экспериментах, хорошо совпадают. Аналогичные опыты мы произвели при 0° с растворами, содержащими 7,6; 13,0; 18,3 и 50,8 мол. % ацетальдегида. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Парциальное давление ацетальдегида над его водными растворами при 0°

Количество CH_3CHO		Давление в мм рт. ст.		
в вес. %	в мол. %	опыт 1	опыт 2	опыт 3
33,6	7,6	55,2	54,0	54,6
50,3	13,0	90,2	90,8	90,5
63,1	18,3	129,1	129,0	129,1
71,5	50,8	353,3	348,7	351,0

Расхождения между контрольными опытами даже при работе с концентрированными растворами, в которых парциальные давления ацетальдегида достигают 350 мм, редко превышают 2%.

Полученные нами экспериментальные значения парциальных давлений пара ацетальдегида хорошо совпали с величинами, рассчитанными по методу Бозе из общих давлений пара. Это видно из рассмотрения фиг. 3 и 5, где экспериментальные значения, изображенные кружками, хорошо легли на сплошные кривые, проведенные через точки, полученные расчетом.

Обсуждение результатов

Полученные нами значения давления и состава паров водных растворов ацетальдегида позволяют приближенно вычислить тепловые эффекты, имеющие место при образовании этих растворов. В самом деле, как показал Кирхгофф [18], парциальное давление пара одного из компонентов раствора возрастает с температурой по закону

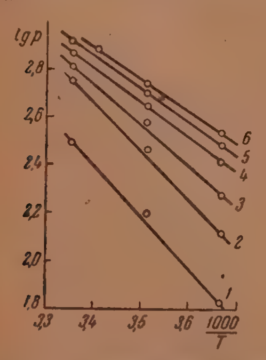
$$\frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{\lambda_1 + \frac{dQ_1}{dx}}{RT^2}. \tag{6}$$

Здесь λ_1— скрытая теплота парообразования этого компонента, а $\frac{dQ_1}{dx}$ — его дифференциальная теплота растворения. Зная λ_1 и величину p для растворов различных концентраций при ряде температур, можно вычислить $\frac{dQ_1}{dx}$ для ряда растворов. Далее, методом графического интегрирования легко найти $Q_1 = f(x)$ и путем несложных вычислений определить $Q_2 = F(x)$ и $\frac{dQ_2}{dx}$.

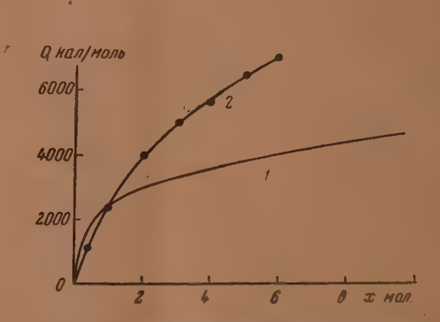
Для проведения вышеуказанного расчета мы нанесли найденные нами значения парциальных давлений пара ацетальдегида в координатах $\lg p$ и $\frac{1000}{T}$ для ряда растворов (фиг. 6). Так как скрытая теплота парообразования $\lambda_{CH_3CHO} = 6000$ кал/моль, по наклону прямых на фиг. 6 легко найти $\frac{dQ_1}{dx}$ для различных растворов. Из рассмотрения фиг. 6 видно, что величина $\frac{dQ_1}{dx}$ закономерно возрастает по мере уменьшения концентрации растворов ацетальдегида. Найдя графическим интегрированием тепловой эффект $Q = f(x)$, мы вычислили тепловые эффекты образования растворов.

$$CH_3CHO + x\,H_2O \quad (Q_2)$$
$$H_2O + x\,CH_3CHO \quad (Q_1)$$

Рассчитанные таким образом кривые $Q_1 = f(x)$ и $Q_2 = F(x)$ изображены на фиг. 7.



Фиг. 6. Зависимость от температуры парциального давления пара уксусного альдегида: прямые *1, 2, 3, 4, 5* и *6* относятся к водным растворам, содержащим 10, 20, 30, 50, 90 и 100 мол. % ацетальдегида



Фиг. 7. Кривые теплового эффекта образования водных растворов уксусного альдегида: *1* — для $H_2O + xCH_3CHO$; *2* — для $CH_3CHO + xH_2O$

Для проверки расчетов можно воспользоваться формулой для температурной зависимости общего давления пара бинарных растворов

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \tag{7}$$

Согласно Вревскому [19]

$$L = x'\lambda_1 + (1 - x')\lambda_2 + x'\frac{dQ_1}{dx} + (1 - x')\frac{dQ_2}{dx}, \quad (8)$$

где x' — молярная дробь для пара; λ_1 и λ_2 — скрытые теплоты испарения, а $\frac{dQ_1}{dx}$ и $\frac{dQ_2}{dx}$ — дифференциальные теплоты растворения компонентов.

Результаты расчетов по этой формуле сопоставлены в табл. 6 с величинами $L_{эксп.}$, определенными экспериментально.

Таблица 6

Сравнение вычисленных величин теплот образования с найденными на опыте

Состав раствора в %	Состав пара x'	$\frac{dQ_1}{dx}$	$\frac{dQ_2}{dx}$	$L_{выч.}$ в кал/мол.	$L_{эксп.}$ в кал/мол.
10	0,94	3900	400	9950	10100
20	0,97	3000	800	9050	8950
30	0,975	1900	1200	7980	8050
50	0,98	600	2000	6700	6600
90	0,99	100	3000	6200	6270

Как видно из табл. 6, значения $L_{эксп.}$ и $L_{выч.}$ расходятся не более чем на 1,5%.

К сожалению, нам не известны работы по определению теплот образования водных растворов ацетальдегида и поэтому мы лишены возможности сравнить тепловые эффекты, рассчитанные нами по давлению пара, с величинами, определеными в калориметре.

ВЫВОДЫ

1. Статическим методом определены давления пара водных растворов ацетальдегида в области температур от 0 до 25°.
2. Динамическим методом определен состав пара ряда водных растворов ацетальдегида.
3. Методом Бозе рассчитаны парциальные давления паров ацетальдегида и воды для растворов $CH_3CHO + H_2O$ при различных температурах.
4. По давлению паров рассчитаны теплоты образования водных растворов ацетальдегида.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
22.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, ПОХ 2, 387 (1938).
2. Б. В. Айвазов, В. И. Гнюбкин и М. Б. Нейман, Ученые записки Горьк. ун-та 15, 164 (1949).
3. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, ЖФХ 25, 1169 (1951).
4. P. Pascal, Dupuy, Ero, Garnier, Bull. Soc. chim. 29, 9 (1921).
5. М. Ковалев, Ж. хим. машин., № 4, 16 (1933).
6. И. Н. Бушмакин и К. И. Кучинская, Труды завода Лит. Б (1933).
7. R. Gilmour, J. Soc. Chem. Ind. 41, 293T (1922).
8. М. Б. Нейман и С. З. Демиховская, ЖОХ 19, 593 (1949).
9. М. С. Вревский, О составе и упругости пара растворов, Л., 1911.
10. М. С. Вревский, Изучение растворов при различных температурах. Водные растворы NH_3, HCl и HBr, Л., 1916.
11. R. Schawa. G. Butler, Proc. Roy. Soc. 129, 519 (1930).
12. P. Duhem, C. r. 102, 1449 (1886).
13. W. A. Roth, Phys.-Chem. Tab., Erg. B. I., 805 (1927).
14. M. Berthelot, Ann. Chim. phys. (5) 9, 178 (1876).
15. M. Margules, Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. (2) 4, 1243 (1895).
16. E. Bose, Z. phys. Chem. 65, 458 (1909).
17. Д. П. Коновалов, ЖРФХО 16, 11 (1884).
18. G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 104, 612 (1856); 103, 177 (1856).
19. М. С. Вревский, ЖРХО 61, 1123 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

А. Б. ШЕХТЕР и И. И. ТРЕТЬЯКОВ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ РАБОТЕ

В катализе известно несколько фактов, свидетельствующих о глубоких изменениях массивных контактов при работе. Наиболее ярким из них является хорошо известное разрыхление, а при длительной работе и полное разрушение платиновых сеток при окислении аммиака в заводских условиях; описано также появление шероховатости на гладкой поверхности меди при разложении аммиака [1]. Применявшаяся для изучения этих явлений световая микроскопия не давала возможности изучать мелкие субмикроскопические изменения, происходящие на поверхности работающих контактов, и не позволяла идти дальше общего представления о «разрыхлении» гладкой поверхности при работе; кроме того, при помощи этой методики удавалось регистрировать только далеко зашедшие изменения поверхности контактов.

Развитие современной электронной микроскопии с ее высокой разрешающей способностью побудило нас воспользоваться этой методикой для детального изучения структуры поверхности работающих катализаторов.

Как известно, для электронно-микроскопического исследования поверхности массивных объектов приходится прибегать к так называемому методу «реплик», т. е. тончайших слепков с изучаемой поверхности, точно воспроизводящих ее рельеф *. Мы употребляли коллодиевые реплики, «подтеняемые» для большей контрастности в вакууме молекулярным пучком хрома, направленным под острым углом к поверхности реплики **.

Пригодность этой методики к изучению поверхности металлических контактов и полное соответствие электронных микрофотографий реплик с рельефом передаваемой ими поверхности были продемонстрированы ранее на многочисленных примерах [2]. Пользуясь электронно-микроскопической методикой, удалось показать, что поверхность свежей палладиевой пластинки, до работы сравнительно гладкая и носящая только следы прокатки, после длительной работы оказывается состоящей из нагромождения кристаллических образований различной величины и формы [2]. В этих образцах бросалась в глаза крайняя неоднородность поверхности: каждое поле зрения в электронном микроскопе отличалось своими структурными особенностями и представлялось невозможным установить какой бы то ни было порядок в распределении хаотически разбросанных кристалликов. Эти снимки позволили с несомненностью установить только общую тенденцию изменения катализатора при работе, а имен-

---

* Степень точности воспроизведения репликой мелких деталей рельефа поверхности зависит от типа применяемой реплики; в нашем случае точность была ~100Å.

** Вследствие «подтенения» выступы на поверхности реплик отбрасывают «тень», так как препятствуют попаданию хрома на соответствующие места поверхности. Кроме того, на участках поверхности, образующих с молекулярным пучком разные углы, образуется пленка хрома различной толщины и на микрофотографиях они оказываются зачерненными различным образом.

но — появление кристаллических образований на прежде гладкой поверхности.

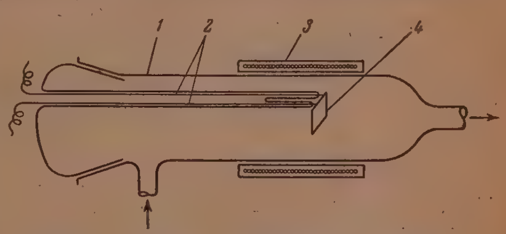
Специальными опытами было показано, что воздействие компонентов реакционной смеси (кислорода и водорода) или продуктов реакции (паров воды) при температуре реакции, а также нагревание катализаторов в вакууме до той же температуры не вызывают изменений поверхности палладия и платины, подобных тем, которые происходят при протекании каталитической реакции. Это хорошо видно на многочисленных электронных и световых микрофотографиях, из числа которых мы, за недостатком места, приведем здесь лишь один снимок, иллюстрирующий влияние нагревания в вакууме при 600° на полированную палладиевую пластинку (см. фиг. 2). На снимке видно, что, хотя на поверхности образца уже намечается появление границ между кристаллическими зернами, характерное для процесса рекристаллизации металла, все же полностью сохранились полосы полировки и не появилось никаких следов разработки поверхности.

Можно считать установленным, что наблюдаемая разработка поверхности контактов однозначно связана с самим процессом каталитической реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для детального изучения ранних стадий постепенной разработки поверхности работающих палладия и платины в дальнейших опытах процесс окисления водорода проводился на полированных пластинках металла. Полировка пластинок проводилась при помощи окиси хрома на замшевом кругу; после полировки поверхность металла приобретала характерный и хорошо воспроизводимый вид, что облегчало обнаружение небольших изменений в структуре поверхности катализаторов *.

Окисление водорода на платине и палладии проводилось в приборе, изображенном на фиг. 1. Через реактор *1* проходила дозированная струя гремучей смеси, разбавленной азотом. Катализатор в виде металлической пластинки *4* размером 4,5 × 9 мм и толщиной 0,3 мм с приваренной к нему платино-платинородиевой термопарой *2*, заэкранированной стеклом, помещался в реактор перпендикулярно потоку газа. Реактор был окружен печью *3*, температура которой поддерживалась при помощи терморегулятора постоянной и равной во всех опытах 160°.



Фиг. 1. Схема реакционного прибора

Скорость протекания каталитической реакции варьировалась путем изменения скорости струи и степени разбавления азотом стехиометрической смеси водорода с кислородом. Скорость струи смеси изменялась в пределах от 1,2 до 5 л/час, а содержание азота в этой смеси от 20 до 85%.

Температура металлического катализатора, вследствие экзотермичности протекающей реакции окисления водорода, была выше температуры окружающей его печи (160°) и резко возрастала с увеличением скорости реакции (см. таблицу).

* Для удаления имевших место нарушений структуры металла, вследствие предшествующей механической обработки, образцы перед полировкой «отпускались» нагреванием в течение нескольких минут до 1200° в случае платины и до 800° — в случае палладия.

Таблица

Температура катализатора при варьировании скорости реакции

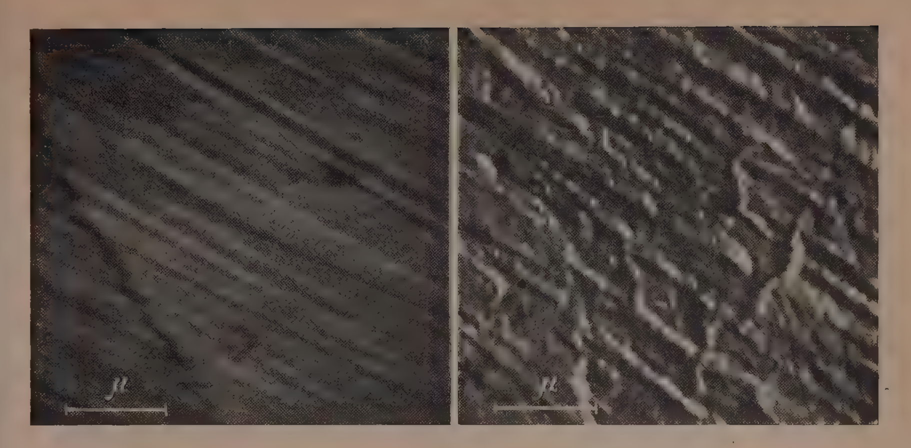
Катализатор	Количество азота в смеси в %	Суммарная * скорость струи смеси в л/час	Температура катализатора в °С	Длительность опыта в час.	Разработка поверхности катализатора
Палладий	85	1,2	250	40	Нет
	70	1,5	350	19	»
	43	2,3	450	3	Заметная
Платина	25	4	600	5	»
	20	5	650	3	»

* Скорость струи азота во всех опытах была равна 1 л/час.

Подбирая соответствующим образом скорость струи и состав смеси, можно найти условия опыта, при которых нагревание, как указывалось выше, не вызывает существенных изменений поверхности, а сама каталитическая реакция достаточно быстро вызывает характерную перестройку поверхности катализатора. Табл. 1 показывает, что эти условия соблюдаются: при 43% азота в смеси и суммарной скорости струи, равной 2,3 л/час для палладия, и при 25% азота в смеси и скорости струи, равной 4 л/час — для платины. При этих условиях было проведено несколько серий опытов по изучению постепенной разработки полированных поверхностей палладия и платины.

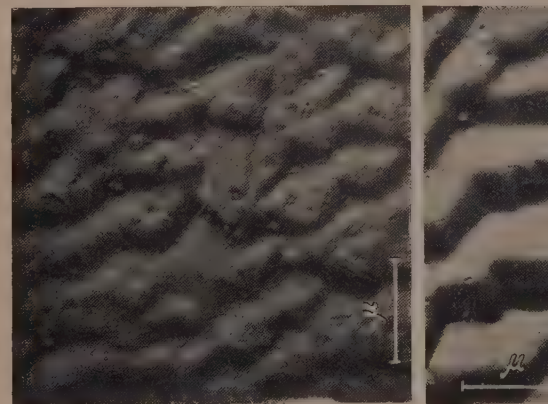
Работавшие контакты через определенные промежутки времени вынимались из реакционного прибора, с них снимались реплики и затем они снова помещались в реакционный прибор для дальнейшей работы, причем, как было показано, активность контактов не изменялась заметным образом после снятия с них коллодиевых реплик. Эта серия опытов показала, что прежде всего на поверхности работающего контакта исчезают царапины — следы полировки. Это иллюстрируется снимком работавшего в течение 3 час. полированного палладия (фиг. 3). Далее, большая часть гладкой поверхности катализатора постепенно становится волнистой (фиг. 4 — снимок платины, работавшей 5 час.); затем, при дальнейшей работе, гребни волн приобретают угловатый характер, и постепенно образуется ступенчатая кристаллическая структура [см. снимок платины, работавшей 10 час (фиг. 5) и 15 час. (фиг. 6), и палладия, работавшего 20 час. (фиг. 7)].

Отметим, что и на полированных образцах, казалось бы, до работы обладавших вполне однородной поверхностью, после работы наблюдается резкая неоднородность в разработке поверхности. Наряду с более или менее сильно разработанными участками поверхности попадаются и совсем гладкие участки. На фиг. 8, 9, 10, 11, 12 приведены некоторые из наблюдавшихся нами различных типов разработки поверхности. Как правило, участки, характеризующиеся одним и тем же типом разработки, слишком велики, чтобы поместиться в поле зрения электронного микроскопа ($\sim 0{,}01$ мм^2), поэтому для изучения распределения их на поверхности катализатора пришлось прибегнуть к световым микрофотографиям с увеличением ~ 200 раз. На полученных таким образом микрофотографиях видно, что на поверхности работавшего катализатора образуются резко разграниченные «зоны», обладающие неправильными полигональными очертаниями; тип разработки поверхности внутри каждой «зоны» одинаков по

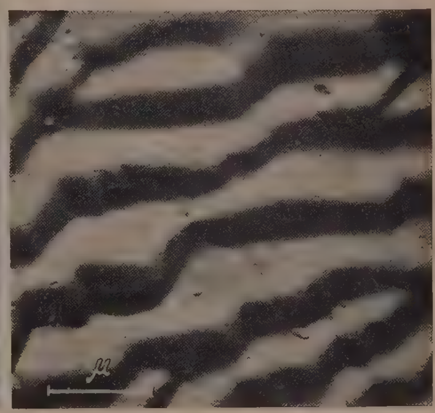


Фиг. 2. Полированная пластинка палладия, прогретая в вакууме при 600° × 16000

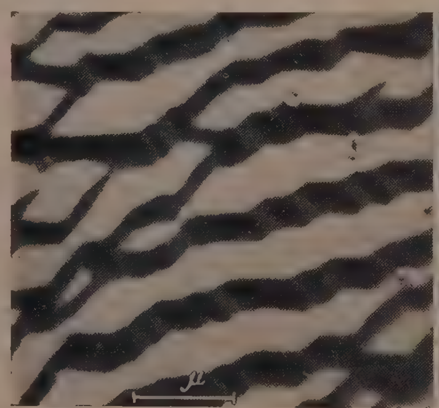
Фиг. 3. Полированный палладиевый катализатор после 3 час. работы × 16000



Фиг. 4. Полированный платиновый катализатор после 5 час. работы × 16000



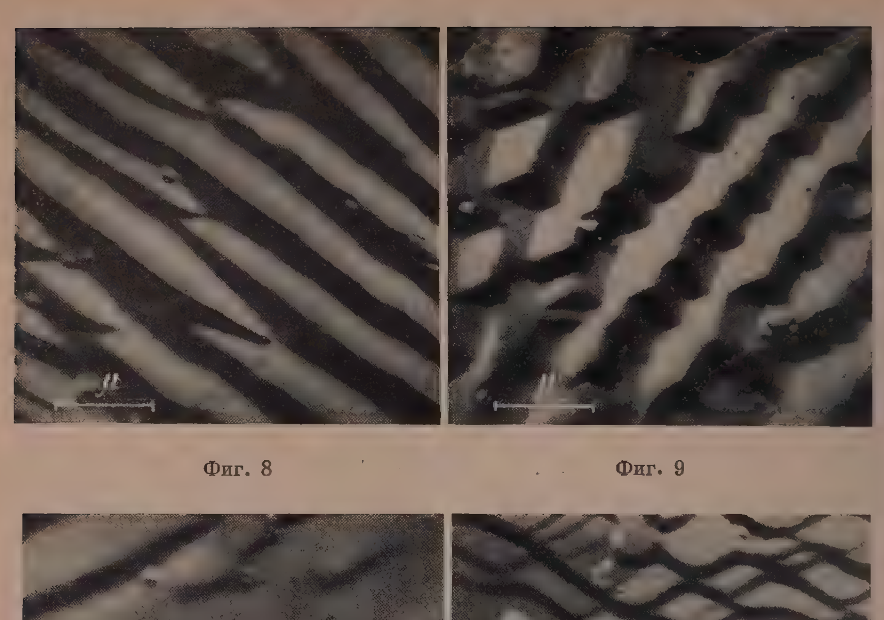
Фиг. 5. Этот же катализатор после 10 час. работы × 16000



Фиг. 6. Этот же катализатор после 15 час. работы × 16000

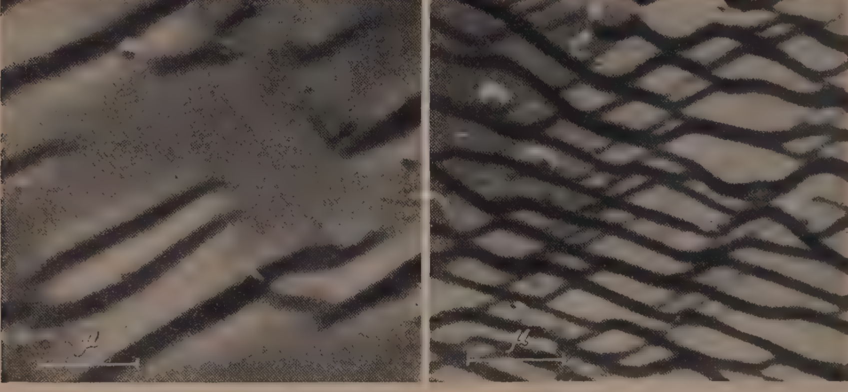


Фиг. 7. Полированный палладиевый катализатор после 20 час. работы × 16000



Фиг. 8

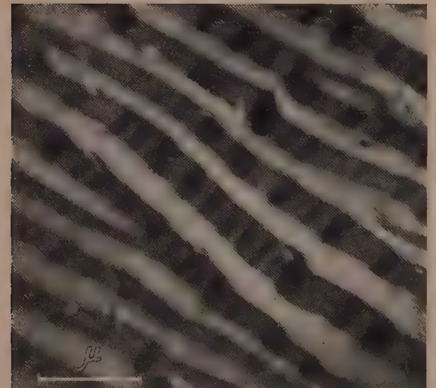
Фиг. 9





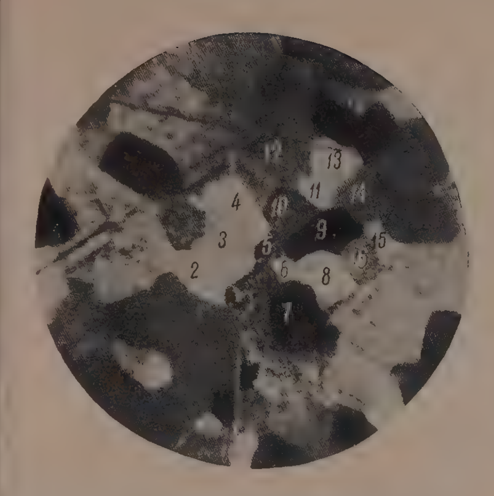
Фиг. 10

Фиг. 11

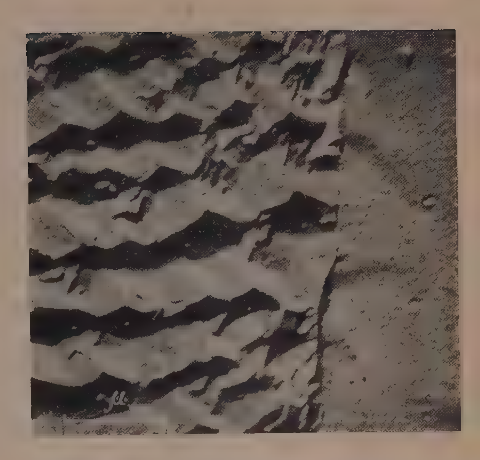


Фиг. 12

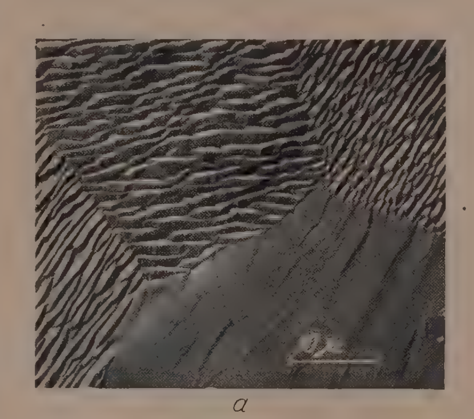
Фиг. 8, 9, 10, 11, 12. Различные участки платинового катализатора после 15 час. работы × 16000



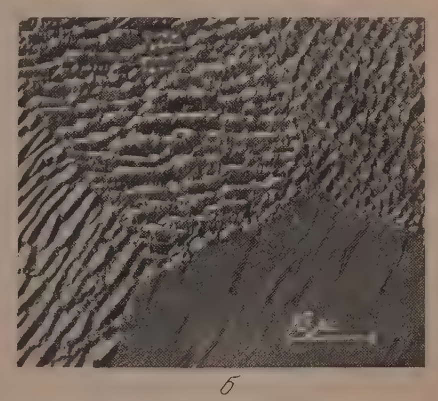
Фиг. 13. Световая фотография платинового катализатора после 15 час. работы ×170



Фиг. 14. Границы между разными зонами на работавшем палладиевом катализаторе × 16000



а



б

Фиг. 15а. Зоны различной разработки на платиновом катализаторе после 150 час. работы

Фиг. 15б. Те же зоны после 440 час. работы катализатора



Фиг. 16. Участок зоны № 8 на платиновом катализаторе после 15 час. работы × 16000.



Фиг. 17. Световая микрофотография платинородиевого катализатора после 82 час. работы при 600° × 310.



Фиг. 18. Световая микрофотография медного катализатора после 30 час. работы при 470° × 310

всей «зоне», и в то же время отдельные «зоны» весьма значительно различаются по характеризующей их структуре поверхности [3].

На фиг. 13 приведен снимок, сделанный в световом микроскопе (с увеличением $\times 170$) с полированной пластинки платины, работавшей 15 час. при температуре, равной 600°, в гремучей смеси, разбавленной 25% азота. На нем видны очертания отдельных «зон» и, несмотря на малое увеличение, уже можно заметить различия в характере разработки отдельных «зон». Картина, непосредственно наблюдаемая в световом микроскопе, выглядит значительно эффектнее, чем на фотографии, так как разные «зоны» оказываются окрашенными в различные цвета (голубой, синий, оранжевый, зеленый, коричневый и другие цвета разных оттенков). Величина «зон» варьирует примерно от 0,01 до 0,2 мм в поперечнике. Понятно поэтому, что в электронном микроскопе, в котором при увеличении $\times 10000$ поле зрения равно 5×5 μ^2, невозможно увидеть хотя бы одну «зону» целиком и удается наблюдать только либо маленькие участки «зоны», либо границы между двумя соседними «зонами» с прилегающими пограничными областями (напр. фиг. 14 — снимок границы между двумя «зонами» на поверхности платинового катализатора после работы).

Для того чтобы проследить при помощи электронного микроскопа за постепенным изменением отдельных «зон» при работе катализатора, необходимо было иметь возможность повторно снимать реплики с одних и тех же субмикроскопических участков. Эта задача представляет значительные трудности, если пользоваться обычным методом получения реплик, и поэтому потребовалась разработка специальной методики [4].

Пользуясь этой методикой, позволяющей без труда повторно снимать реплики с заданных субмикроскопических участков, удалось проследить за последовательными этапами разработки отдельных «зон»; так, например, снимки фиг. 4, 5, 6 сделаны с одной и той же «зоны», обозначенной цифрой *4* на фиг. 13, после работы платинового катализатора в течение 5, 10 и 15 час. Удалось также составить электронно-микроскопическую «карту» расположения отдельных «зон» на исследуемом участке поверхности.

На фиг. 15 приведена небольшая часть такой электронно-микроскопической «карты» поверхности платины, работавшей 150 час. (фиг. 15а) и 440 час. (фиг. 15б). Эти снимки, сделанные с увеличением $\times 2000$, частично охватывают четыре «зоны». В то время как три зоны на этой поверхности приобрели ярко выраженный кристаллический характер, одна из них после 440 час. работы осталась сравнительно гладкой.

Разработка поверхности платиновых контактов была прослежена по этапам в течение длительного времени; при этом оказалось, что и после 1000 час. работы их поверхность продолжает перестраиваться под влиянием протекающей на ней химической реакции. Интересно, что некоторые «зоны», отстоящие сравнительно далеко друг от друга, обнаруживают чрезвычайно сходную структуру (см., например, на фиг. 6 и 16 электронно-микроскопические снимки зон, обозначенных № 4 и № 8 на световой микрофотографии фиг. 13). Создается впечатление, что различные «зоны» разрабатываются по-разному, но что многообразие типов разработки довольно ограниченное.

Как показывают световые микрофотографии работавших пластинок палладия и платины, вид их в световом микроскопе чрезвычайно сходен с видом этих же пластинок после травления [3]. В обоих случаях на полированной поверхности металла исчезают следы полировки (царапины) и появляются отдельные, отграниченные друг от друга участки — «зоны».

Представляется вероятным, что «зоны», появляющиеся на поверхности металла, в обоих случаях одного и того же происхождения; иными словами, что катализируемая реакция, так же как и травление, проявляет кристаллическую структуру металла и что появляющиеся «зоны» соответствуют граням отдельных кристаллов, выходящих на поверхность пла-

стинки. Подтверждением такого предположения может служить следующий, специально проведенный опыт: полированная пластинка палладия предварительно протравливалась азотной кислотой, а затем работала в качестве катализатора окисления водорода. После 10 час. работы оказалось, что границы появившихся зон (отличающихся по типу разработки поверхности) в точности совпадают с границами между кристаллитами, ранее появившимися при травлении [3]. Описанные выше изменения поверхности катализатора под действием катализируемой им реакции свидетельствуют о весьма глубокой перестройке поверхности катализатора, осуществление которой можно себе представить только, если допустить интенсивную латеральную подвижность поверхностных атомов катализатора.

Опыты с нагреванием палладия и платины в вакууме и в отдельных компонентах реакционной смеси до 1000° показали, что причиной этой повышенной латеральной подвижности не может являться повышение температуры катализатора, имевшее место в наших опытах (до 450° в случае палладия и до 600° — для платины). Следовательно, происхождение этой подвижности должно быть иным и притом связанным с самим актом каталитической реакции: так, например, появление энергии, необходимой для повышенной латеральной подвижности, может быть связано с действием образующихся активных промежуточных продуктов реакции или с образованием нестабильных соединений с металлом, которые, распадаясь, оставляют решетку металла в поверхностном слое нарушенной.

Бросаются в глаза различия в разработке отдельных «зон» под действием катализируемой реакции. Это может навести на мысль, что различные «зоны» (повидимому, представляющие собой различные грани выходящих на поверхность кристаллов) обладают различной каталитической активностью. Таким образом, приведенный выше экспериментальный материал может представить интерес в связи с одним из весьма существенных вопросов теории катализа, а именно, с вопросом о распределении активных центров на поверхности катализатора; однако такая же картина может получиться также и вследствие различий в устойчивости отдельных граней кристаллов, выходящих на поверхность, по отношению к разработке.

Выбор между этими двумя объяснениями, повидимому, может быть сделан только на основании результатов измерения каталитической активности отдельных граней достаточно крупного монокристалла. В связи с этим нами было предпринято исследование разработки и каталитической активности различных граней монокристаллов.

Опыты по окислению водорода на отдельных гранях специально выращенного крупного монокристалла меди, проведенные при 430° в струе смеси, содержащей 98,5% водорода и 1,5% кислорода, показали, что выход реакции (на единицу поверхности) был примерно одинаков на гранях (100), (110) и (111), в то время как грани (100) и (110) сильно и по-разному разрабатывались реакцией, а грань (111) оставалась гладкой в течение всего опыта (23 часа). Это, повидимому, указывает на то, что не существует однозначной симбатной функциональной зависимости между разработкой граней и их каталитической активностью *.

Разработка массивных контактов при реакциях не ограничивается приведенными выше примерами, а является, повидимому, более общим эффектом, присущим более широкому кругу контактов и процессов, в том числе и системам, относительно которых до сих пор такого рода изменения не были известны. При окислении водорода на массивной меди и окислении аммиака на платине и платинородиевых сплавах нам удалось при помощи электронно-микроскопической методики обнаружить силь-

* Так же можно истолковать и экспериментальные результаты Лайдхайзера и Гватмея [5], изучавших окисление водорода на гранях (100) и (111) монокристалла меди в несколько иных кинетических условиях, при которых они наблюдали более высокую каталитическую активность неразрабатывающейся грани (111).

ную «разработку» поверхности, аналогичную описанной выше для платины и палладия при окислении водорода, для платинородиевых сплавов разработка зависит от процента родия в сплаве.

Эта разработка, заключающаяся в появлении кристаллической структуры на гладкой исходной поверхности катализатора, и в этих случаях имеет «зональный» характер (фиг. 17 — платинородиевый катализатор после работы и фиг. 18—медный катализатор после работы; оба снимка сделаны с увеличением в 310 раз). Удалось также обнаружить изменения в структуре исходной гладкой поверхности железных контактов при разложении аммиака.

ВЫВОДЫ

1. Результаты, изложенные в этом сообщении, показывают, что изменение массивных металлических катализаторов при работе значительно более распространенное явление, чем это считалось до сих пор.

Изученные металлические контакты (Pt, Pd, Cu, Fe, сплавы платины с родием) с самого начала работы претерпевают характерные и довольно сложные изменения структуры поверхности, не прекращающиеся даже при длительной работе контактов.

2. При проведении каталитических реакций на «отожженных» полированных массивных металлических контактах при помощи электронно-микроскопической методики удалось обнаружить качественные различия в разработке отдельных граней кристаллов, выходящих на поверхность поликристаллического образца («зональность» разработки).

3. Параллельное изучение разработки и каталитической активности отдельных граней монокристалла меди при реакции окисления водорода показало, что между каталитической активностью граней и степенью их разработки при этой реакции не существует простой однозначной функциональной зависимости. Таким образом, на основании установленного различия в разработке разных граней при реакции нельзя делать вывода о различной каталитической активности этих граней.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. G. T. Beilby, G. G. Henderson, J. Am. Chem. Soc. 79, 1245 (1901).
2. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, ЖФХ 23,50, 1152 (1949).
3. И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ДАН 72, 551 (1950).
4. И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ДАН 64, 331 (1949).
5. H. Leidheiser, A. T. Gwathmey, J. Am. Chem. Soc. 70, 1200 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ

ВОПРОСЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В СРЕДНЕЙ АЗИИ *

Успехи химии и биологии и их глубокое взаимопроникновение оказывают возрастающее влияние на повышение урожайности. За последние годы достигнуты значительные успехи в изучении круговорота элементов питания, ассимиляции и обмена веществ в растениях, в выявлении роли микроэлементов и микроорганизмов. Углублены представления о функциях органического вещества; открыты, синтезированы и используются ростовые вещества, стимуляторы и подавители роста. Некоторые из них нашли применение как средства против сорняков (гербисиды) и болезней растений (фунгисиды).

Много нового и большого в эту сопредельную область химии и биологии внесли советские ученые и практики сельского хозяйства. Естественно, что в условиях социалистического сельского хозяйства вся эта работа, направленная на достижение изобилия продуктов питания и сырья для промышленности, вносит непосредственный вклад в строительство коммунизма.

Дальнейшее развитие химии, технологии и агрохимии удобрений имеет особенно большое значение для Среднеазиатских республик, сельское хозяйство которых, используя продукцию химической промышленности на основе достижений советской агробиологии и агротехники, уже достигло значительных успехов. Высокоавторитетную оценку этому дал в своем докладе на XIX съезде партии товарищ Маленков, отметивший особенно быстрые темпы развития в послевоенный период производства хлопка и сахарной свеклы. Товарищ Берия в речи на XIX съезде партии, указав на достигнутую в советских республиках Востока урожайность хлопка-сырца в среднем 21 центнер на гектар, сказал: «Ни в одной стране мира, производящей хлопок, нет такой урожайности, какой добились советские хлопкоробы. В том же 1951 году урожайность хлопка в Египте составила 11,5 центнера с гектара, в США — 8,3, в Индии — 3,4, в Пакистане — 5,2, в Турции — 7,2, в Иране — 4,5 центнера с гектара. Следует учесть, что высокие урожаи хлопка в советских республиках Востока получены на больших площадях, о чём свидетельствует тот факт, что названные советские республики производят хлопка столько же, сколько Индия, Египет, Иран, Турция и Афганистан, вместе взятые»**.

Сельское хозяйство среднеазиатских республик отличается высокой степенью химизации, большими нормами применяемых удобрений под хлопок и высокой эффективностью. Были годы, когда удобрения вносились в недостаточных дозах или в несоответствующих формах или с неправильным соотношением питательных элементов, без учета вида почв и сельскохозяйственных культур. В эти годы урожайность значительно снижалась.

Эти обстоятельства выдвигают перед химией и агрохимией актуальные

---

* Доклад на Объединенной сессии Отделения химических наук АН СССР и Академии наук Узбекской ССР, 24.X.1952, Ташкент.

** Л. Берия, Речь на XIX съезде ВКП(б), Госполитиздат, 1952, стр. 16.

задачи дальнейшего целеустремленного и планомерного изучения оптимальных условий применения удобрений в Средней Азии, а также условий наиболее целесообразного их производства с учетом местных сырьевых и энергетических ресурсов.

XIX съезд Коммунистической партии Советского Союза в директивах по пятому пятилетнему плану постановил увеличить в 1955 г. валовую урожайность хлопка-сырца на 55—65% по сравнению с 1950 г. В районах Средней Азии и Южного Казахстана урожай хлопчатника с 1 гектара должен быть увеличен до 26—27 центнеров *. В разделе, посвященном развитию химической промышленности, директивы XIX съезда партии предусматривают обеспечение наиболее высоких темпов роста производства минеральных удобрений.

Для среднеазиатского орошаемого земледелия из минеральных удобрений наибольшее значение имеют азотные и фосфорные удобрения, дающие наиболее высокий эффект. Калийные удобрения дают значительно меньший эффект, так как большинство почв Средней Азии (сероземы) содержат достаточное количество доступного для растений калия. Лишь на богатых органическим веществом и бедных калием луговых почвах и при внесении высоких доз азота калийные удобрения дают достаточный эффект. Известковые удобрения на щелочных почвах Средней Азии неэффективны. Положительное значение в качестве средства химической мелиорации солонцовых почв, встречающихся в некоторых районах, может приобрести гипс. Полевыми опытами советских научно-исследовательских учреждений за последнее время установлена эффективность применения борных и марганцовых «микроудобрений» на урожаи хлопчатника и люцерны.

Общепризнано, что применение минеральных удобрений должно обязательно сочетаться с применением органических удобрений, из которых хлопковый жмых, навоз, в некоторых районах торф, являются в Средней Азии наиболее распространенными и эффектными как в отдельности, так и в виде смесей с минеральными удобрениями. Согласно данным полевых опытов среднеазиатских опытных учреждений и географической сети Научного института удобрений и инсектофунгисидов (НИУИФ), одна тонна питательных элементов удобрений оплачивается приблизительно: для хлопчатника 1 т азота — 12—14 т хлопка-сырца и 1 т P_2O_5—6—7 т хлопка-сырца, а для люцерны 1 т P_2O_5—20—30 т сена.

Дозы удобрений на гектар посевной площади и соотношение питательных элементов в удобрении для основной среднеазиатской культуры — хлопчатника — различны в разных почвенных и агротехнических условиях.

Условно в качестве средних доз для расчета потребности Средней Азии в удобрениях некоторые техно-экономические работы принимают следующие средние нормы: для хлопчатника 100—110 кг/га N, 75 кг/га P_2O_5 и 25 кг/га K_2O, а для люцерны: 76 кг/га P_2O_5 и 25 кг/га K_2O. В сложных и смешанных удобрениях агрохимики рекомендуют для основного допосевного удобрения примерно следующие соотношения: $N : P_2O_5 = 1 : 1$; $1 : 2$ и $1 : 3$, а для подкормки с преобладанием азота примерно $2 : 1$ и $1,5 : 1$ **.

Наличие в среднеазиатских республиках крупных месторождений фосфатов, серы, сульфидных руд, а также калийных и других солей, гидроэнергетических и топливных ресурсов, наряду с большой потребностью в удобрениях и их высокой эффективностью, ставят перед химической наукой и техникой ряд актуальных задач, решение которых должно

* См. Директивы XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы, Изд-во «Правда», 1952 г.

** Дальнейшие опытные работы должны более точно определить оптимальные соотношения питательных элементов.

обеспечить дальнейшее развитие здесь производства минеральных удобрений и химизации сельского хозяйства.

Немногим более 15 лет (в 1926 г.) в Южном Казахстане в древнейших породах среднекембрийского возраста горного хребта Кара-Тау советские геологи открыли мощные залежи фосфоритов пластового типа [1], каких раньше в нашей стране не знали. По мощности пластов, их продуктивности и запасам эти фосфоритные залежи превосходят то, что было известно до сих пор в нашей стране, уступая в этом отношении лишь хибинским апатитам. Однако перед последними они имеют то громадное преимущество, что находятся вблизи важнейших потребляющих удобрения районов Средней Азии. Недостатком фосфоритов Кара-Тау являются значительные колебания в содержании фосфора, кремния, магния и других составных частей по разным пачкам-пластам и сравнительно высокое содержание в них карбонатов магния, влияющих на сернокислую переработку в суперфосфат и концентрированную фосфорную кислоту.

Тонкодисперсная структура и тесное прорастание минералов сильно затрудняют механическое и флотационное обогащение этих фосфоритов. Являясь метаморфизованным апатитом, фосфориты Кара-Тау, в отличие от других органогенных фосфоритов, не могут быть применены в качестве непосредственного удобрения, особенно на щелочных почвах. Полученный из низкокачественных сортов этих фосфоритов суперфосфат является гигроскопичным и в неблагоприятных климатических условиях слеживается. Затруднена и упарка фосфорной кислоты, полученной из этих фосфоритов, вследствие выпадения солевых осадков.

За последние годы в НИУИФ, Казахской Академии наук и в других научных учреждениях были изучены почти все возможные способы химической переработки фосфоритов Кара-Тау на удобрения. Были детально изучены минералогический и петрографический состав, структура и физические свойства этих фосфоритов при помощи кристаллооптического анализа, термографии, рентгенографии и электронной микроскопии; изучены некоторые системы, связанные с химическим разложением этих фосфоритов.

В результате перечисленных исследований и полузаводских опытов в настоящее время можно считать установленным, что рациональными путями химической переработки этих фосфоритов являются:

1) производство концентрированных удобрений — преципитата (дикальцийфосфата), аммофоса (смесь ди- и моноаммонийфосфата) и др.

2) Производство аммонизированного суперфосфата путем нейтрализации свободной кислотности аммиаком или аммиакатами (растворами нитрата аммония или других азотсодержащих солей в аммиаке).

3) Производство лимоннорастворимых фосфатов бескислотными способами (термическими и щелочными): мета- и пирофосфатов, плавленых и щелочных фосфатов, и т. п.

Перечисленные удобрения могут быть получены на основе различных химических процессов. В настоящем кратком очерке нецелесообразно останавливаться на освещении процессов переработки фосфоритов при помощи серной кислоты, так как эти процессы широко известны и являются господствующими в нашей химической промышленности. К ним относится производство суперфосфата, фосфорной кислоты и перечисленных выше (п. 1) концентрированных удобрений. В настоящее время в качестве серусодержащего сырья могут быть использованы сера, сульфиды, сернистые газы цветной металлургии, гипс, алунит и др., возможна регенерация серной кислоты при производстве концентрированных удобрений в результате термического разложения фосфогипса с получением сернистого газа и цемента.

Очередной задачей нашего суперфосфатного производства является повышение качества и особенно физических свойств суперфосфата из фос-

форитов Кара-Тау за счет процессов обогащения сырья, гранулирования [2] или аммонизации суперфосфата аммиаком. В случае аммонизации суперфосфата аммиакатами, например растворами жидкого аммиака в аммиачной селитре, можно получить фосфорно-азотные удобрения с соотношением питательных элементов, близким к требуемому для основного предпосевного внесения.

Иногда думают, что применение концентрированных удобрений, в которых содержится в 2—3—4 раза более питательных веществ, чем в простых низкопроцентных удобрениях, как суперфосфат, сульфат аммония и др., является актуальной задачей производства лишь для столь отдаленных районов, как Кольский полуостров, откуда апатиты привозят на Украину, Кавказ и в Среднюю Азию. При этом экономятся миллиарды тоннокилометров. Однако и для среднеазиатских республик этот вопрос имеет серьезное значение, так как от месторождений фосфоритов Кара-Тау до многих районов, потребляющих удобрения — расстояние от нескольких сот до полутора тысяч километров. Кроме того, при применении концентрированных удобрений экономятся гужевые перевозки, энергия на внесение удобрений в почву, а также их упаковка и хранение. Все это вместе взятое, как показывают экономические расчеты, имеет большое значение и для среднеазиатских условий. Поэтому в ближайшие годы целесообразно строительство в среднеазиатских республиках заводов концентрированных удобрений: аммофоса, преципитата и др.

Наиболее концентрированным и быстро действующим удобрением, представляющим значительный интерес для удобрения хлопчатника (особенно для подкормки), является аммофос, содержащий $\sim$50% P_2O_5 и $\sim$14% N. Это удобрение, по данным опытов Чуманова [3], дает большой эффект на сероземах благодаря подвижности этой формы азотнофосфорного удобрения в почве при внесении во время вегетации (подкормка). Кроме того, производство аммофоса из фосфоритов Кара-Тау является одним из наиболее целесообразных технологических путей переработки последних. Технология производства аммофоса из апатитового концентрата в нашей стране освоена в промышленном масштабе.

Что касается преципитата, то его получение с экономической стороны наиболее целесообразно на основе азотнокислотного или солянокислотного разложения фосфата. Солянокислотная переработка фосфатов целесообразна при наличии отходной или весьма дешевой соляной кислоты, давая в качестве побочного продукта пока трудно используемый и обременительный хлористый кальций [4]. Предложены пути его использования с возможным возвратом соляной кислоты в производственный цикл.

Особенно перспективным для среднеазиатских условий технологическим путем является разложение фосфатов азотной кислотой с последующим получением преципитата и нитратов аммония или калия [5]. Эти процессы основаны на следующих главных реакциях:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 10HNO_3 = 3H_3PO_4 + 5Ca(NO_3)_2 + HF. \quad (1)$$

$$H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + CaCO_3 = CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2 + CO_2. \quad (2)$$

Путем взаимодействия нитрата кальция с карбонатом аммония (или с аммиаком и углекислотой) можно получить нитрат аммония и карбонат кальция:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = 2NH_4NO_3 + CaCO_3. \quad (3)$$

Попутно с основными реакциями разложения фосфата азотной кислотой (1) и (2) протекают реакции образования кремнефтористоводородной

кислоты (4) и ее осаждения при помощи нитрата натрия (или соды) в виде кремнефторида натрия (5):

$$6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O. \quad (4)$$

$$H_2SiF_6 + 2NaNO_3 = Na_2SiF_6 + 2HNO_3. \quad (5)$$

В процессах азотнокислотной переработки фосфатов сырье используется полностью; вместо отходов, получаемых при сернокислотном извлечении фосфорной кислоты (так называемый фосфогипс) и солянокислотном разложении фосфатов (хлористый кальций), при азотнокислотном процессе получается удобрение — нитрат кальция. Таким образом, в этом процессе азотная кислота используется двукратно: для разложения фосфата и для связывания кальция в нитрат. Ввиду того что нитрат кальция в качестве удобрения на среднеазиатских почвах менее эффективен, чем нитрат аммония, можно конвертировать нитрат кальция в нитрат аммония при помощи карбоната аммония по приведенному выше уравнению (3).

Рядом наших исследователей разработано несколько химико-технологических схем азотнокислотной переработки фосфатов не только с раздельным получением дикальцийфосфата и нитрата, но и с получением сразу двойных (азотнофосфорных) и тройных (азотнофосфорнокалийных) удобрений. Примером такой схемы может служить взаимодействие азотнокислотной вытяжки с аммиаком и калийной солью (без разделения продуктов реакции), в результате чего сразу получается тройное удобрение, так называемое азофоска (за рубежом — нитрофоска). Уравнение (6) схематично изображает этот процесс:

$$H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + K_2SO_4 = CaHPO_4 + 2NH_4NO_3 + K_2SO_4. \quad (6)$$

Представляют интерес и процессы разложения фосфатов смесями серной и азотной кислот или смесями азотной и фосфорной кислот с получением сразу твердого фосфорноазотного удобрения наподобие схемы производства суперфосфата [уравнения (7) и (8)]:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 6HNO_3 + 4H_2SO_4 = 3CaH_4(PO_4)_2 + $$
$$+ 3Ca(NO_3)_2 + 4CaSO_4 + 2HF \quad (7)$$

или

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 6HNO_3 + 2H_2SO_4 = 3H_3PO_4 + $$
$$+ 3Ca(NO_3)_2 + 2CaSO_4 + HF. \quad (8)$$

Получаемые при этом удобрения, однако, содержат сравнительно меньшее количество N и P_2O_5.

Изучаются и другие схемы получения азотнофосфорных удобрений, применительно к аппаратуре действующего завода. Перспективы использования этих схем, кроме удачного решения технологической задачи, зависят также от того, насколько правильно предлагаемые новые формы сложных удобрений будут отвечать агрохимическим требованиям к соотношению N и P_2O_5.

Техно-экономические и проектные расчеты показывают, что процессы переработки фосфатов азотной кислотой должны дать фосфорные удобрения на 25—35% дешевле, чем сернокислотные методы. Естественно, что при использовании азотной кислоты с целью производства нитратов экономично заставить последнюю производить дополнительную работу разложения

фосфатов и связывания кальция. По этому пути развития технологии в настоящее время пошли в ряде стран, где на этой основе работают уже крупные заводы. Необходимо отметить, что азотнокислотные методы позволяют использовать более низкокачественные фосфориты, чем сернокислотные методы, и получать в качестве побочных продуктов фтористые соли.

Вторым перспективным путем, имеющим значение для Средней Азии, является электротермическая переработка фосфатов для получения фосфора, фосфорной кислоты и концентрированных удобрений, а также кормовых фосфатов для животноводства. Основные реакции этого процесса детально изучены в НИУИФ и уже давно освоены в нашей промышленности [6, 7, 8, 9, 10]. Наша страна является одной из первых, освоивших для процесса электровозгонки фосфора низкокачественные фосфориты и глубоко изучивших многочисленные связанные с этим теоретические вопросы в области механизма и кинетики процессов, а также комплексные схемы получения фосфора с одновременным использованием газов, шлаков и феррофосфора. Ниже приводим основные уравнения процесса возгонки фосфора из фосфатов и последующего окисления фосфора с получением фосфорной кислоты:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 15C + n\,SiO_2 = 3P_2 + 15CO + 9CaO \cdot nSiO_2 + CaF_2 - 838\ \text{ккал}. \quad (9)$$

$$2P_2 + 5O_2 = P_4O_{10}. \quad (10)$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4. \quad (11)$$

Реакция (9) сопровождается поглощением тепла — она сильно эндотермическая, а реакции (10) и (11) сопровождаются выделением тепла — они экзотермические. Это позволяет поставить задачу экономии электроэнергии в процессе возгонки фосфора.

При взаимодействии паров метафосфорной кислоты с известняком или фосфатом можно получить наиболее высокопроцентное фосфорное удобрение — метафосфат кальция, содержащее до 66% P_2O_5; способ, впервые предложенный у нас Брицке [8]:

$$2HPO_3 + CaO = Ca\,(PO_3)_2 + H_2O \quad (12)$$

или

$$4HPO_3 + Ca_3\,(PO_4)_2 = 3Ca\,(PO_3)_2 + 2H_2O. \quad (13)$$

Интересный перспективный вариант представляет собой окисление фосфора парами воды или жидкой водой с получением элементарного водорода, изучавшийся в НИУИФ и в Государственном институте высокого давления, на основе следующей схемы реакций:

$$P_2 + 5H_2O = P_2O_5 + 5H_2. \quad (14)$$

Выделяющаяся из печи вместе с фосфором окись углерода также реагирует с парами воды с образованием водорода и двуокиси углерода:

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2. \quad (15)$$

Далее водород может быть связан с азотом в синтетический аммиак:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3. \quad (15a)$$

Взаимодействием аммиака с фосфорной кислотой легко получить фосфат аммония:

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4. \qquad (16)$$

Таким образом комбинируются два крупных химических процесса: получение фосфора и фосфорной кислоты с синтезом аммиака. Благодаря комбинированию достигается экономия электроэнергии на получение водорода, так как он получается за счет энергии окисления фосфора водой. Этот комплекс процессов представляет интерес не только потому, что развитие гидроэлектростроительства делает возможной постановку этой задачи, но и потому, что электрохимический метод позволяет использовать низкокачественное фосфатное сырье и получать высококонцентрированную и чистую фосфорную кислоту, что облегчает и упрощает дальнейшую ее переработку в технические продукты и концентрированные удобрения.

Другие термические и термощелочные методы переработки фосфатов, как то: спекание или сплавление с природными щелочными солями и магнезиальными силикатами, обработка фосфатов водяным паром при высокой температуре для удаления фтора, получение метафосфатов и пирофосфатов и т. п., должны быть оценены не только с точки зрения технической и экономической целесообразности их производства на местном сырье, но и агрохимической эффективности. В широком полевом масштабе эти лимонно- и цитратнорастворимые виды удобрений на среднеазиатских почвах еще не изучены.

Основные реакции, лежащие в основе этих процессов, таковы:

Получение термофосфатов *:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + \underbrace{3Na_2CO_3}_{(3Na_2S+SO_2)} = 2Na_2O\cdot 10CaO\cdot 3P_2O_5 + 2NaF + 3CO_2. \qquad (17)$$

Получение плавленых магнезиальных фосфатов:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 3MgO + 6SiO_2 = 4CaO\cdot 3MgO\cdot 3PO_4\cdot 6SiO_2 \qquad (18)$$

Обесфторивание апатита:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 2H_2O = Ca(OH)_2\cdot 3Ca_3(PO_4)_2 + 2HF. \qquad (19)$$

Как видно, реакция сопровождается замещением фтора в кристаллической решетке апатита гидроксилом. Последний процесс привлекает к себе внимание тем, что для перевода P_2O_5 в усвояемую растениями форму, кроме паров воды и кремнезема, других химических реагентов не требуется.

* * *

Из азотных удобрений наиболее целесообразным видом является аммиачная селитра, физические свойства которой, благодаря гранулированию и введению модифицирующих добавок, сильно улучшаются (резко уменьшается слеживаемость и гигроскопичность). Для улучшения физических свойств предложены и другие приемы, а также ряд аппаратурных вариантов процесса. Применявшиеся в течение ряда лет для улучшения физических свойств аммиачной селитры органические добавки заменены теперь неорганическими.

---

* Бектуров исследовал в Институте химии и металлургии Казахской АН ССР процесс получения термофосфатов с применением вместо соды сульфата натрия и угля (т. е. сульфида натрия) [11].

Ввиду меньшей эффективности применения на среднеазиатских почвах нитратов кальция и натрия, чем в других районах, и меньшей концентрации в них азота (12—17%) по сравнению с нитратом аммония (35%), следует развивать производство последнего.

До последнего времени производство цианамида кальция (щелочного азотного удобрения) считалось неэкономичным, ввиду его высокой энергоемкости, сравнительно низкого содержания (до 18—20%) азота и необходимости соблюдения предосторожностей во избежание отравления животных. В связи с тем, что цианамид кальция является не только азотным удобрением, но и гербисидом (средством против сорняков), а за последние годы он начал успешно применяться в качестве дефолианта хлопчатника (обеспечивающего быстрое его обезлиствение для последующего применения машинной уборки урожая), вопрос о развитии производства цианамида кальция в определенных размерах требует технико-экономического анализа с учетом перспектив нового гидроэлектростроительства.

Развитие производства синтетического карбамида (мочевины), являющегося эффективным и самым концентрированным из известных азотных удобрений, в основном определяется развитием синтеза аммиака с попутным получением концентрированной углекислоты и экономикой производства мочевины или ее растворов в жидком аммиаке. Последние могут представлять интерес как жидкое концентрированное азотное удобрение (обладающее по сравнению с жидким аммиаком незначительной упругостью пара), либо как полупродукт для получения сложных удобрений и аммонизированного суперфосфата с примесью мочевины [12].

Калийные удобрения целесообразно применять в Средней Азии в виде высокопроцентных солей — хлорида и сульфата калия, а в перспективе — возможно, нитрата и фосфатов калия. Низкопроцентные калийные соли содержат обычно хлористый натрий и другие соли, повышающие степень засоленности почв, что, естественно, особенно нежелательно для солонцовых почв.

Часть удобрений целесообразно применять в виде тукосмесей, для чего надо обеспечить нейтральность фосфатов, вводимых в качестве компонентов. Так, суперфосфат, смешиваемый с аммиачной селитрой, должен быть предварительно нейтрализован известняком или аммиаком. Подходящим фосфатным компонентом тукосмесей является преципитат (дикальцийфосфат) благодаря его нейтральности, дисперсности и хорошим физическим свойствам.

* * *

Каковы же главные задачи научно-исследовательской и производственной работы на ближайшие годы?

Необходимо установить эффективность применения на среднеазиатских почвах лимоннорастворимых форм фосфатов, содержащихся в обесфторенных, плавленых, щелочных фосфатах, а также в мета- и пирофосфатах, производство которых не требует затраты минеральных кислот и может быть реализовано даже из богатых карбонатом магния и кремнекислотой фосфоритов. Изучение этого вопроса следует связать с теоретическим исследованием подвижности разных форм фосфатов в сероземах и их поглощением растениями в зависимости от дисперсности частиц и в связи с применением гранул. В этой связи представляют большой интерес теоретические исследования питательных веществ, которые усваиваются растениями, не связываясь почвой. Следует углубить и расширить изучение оптимальных соотношений азота, фосфора и калия, с учетом внесения удобрений перед посевом и в виде подкормки, — для решения вопроса о производстве сложных и смешанных удобрений,

отвечающих потребностям культур хлопчатника, люцерны, свеклы, плодовых и других культур.

Следует продолжить углубленное изучение органоминеральных удобрений на основе обработки углей, торфов, растительной клетчатки и других природных органических материалов фосфорной и азотной кислотами, аммиаком и др. с выявлением их эффективности и, в частности, выяснения роли гуминовых соединений в качестве ростовых веществ. Большой интерес представляет задача комбинированного применения удобрений с ростовыми веществами и фунгисидами. Следует продолжить выявление потребности сельскохозяйственных культур Средней Азии в микроэлементах — боре, марганце, цинке и др. Для более полного и рационального использования фосфоритов Кара-Тау следует всемерно форсировать изучение методов их механического и химического обогащения. Наряду с этим следует ускорить изучение эффективности продукции термической и щелочной переработки, особенно термофосфатов, плавленых фосфатов, мета- и пирофосфатов, а также обесфторенных фосфатов, с использованием для этого местных минеральных ресурсов. Для подкормки хлопчатника и удешевления перевозок на дальние расстояния следует внедрить производство аммофоса из фосфоритов Кара-Тау. Для улучшения физических свойств суперфосфата следует ускорить освоение процесса их аммонизации посредством аммиака и аммиакатов.

Необходимо освоить производство дикальцийфосфата (преципитата) с попутным получением нитрата аммония на основе азотнокислотного разложения каратаусских фосфоритов. Одновременно следует определить агрохимическую и экономическую целесообразность получения на основе азотнокислотной переработки фосфорита двойных и тройных удобрений, содержащих азот, фосфор и калий (типа азофоски или нитрофоски) в гранулированном виде. Заслуживает также внимания изучение целесообразности производства азотнофосфорных удобрений по упрощенным технологическим схемам — путем разложения фосфатов смесями азотной и серной кислот (наподобие суперфосфата).

Значительный перспективный интерес представляет процесс электротермической переработки необогащенных фосфоритов Кара-Тау с последующей переработкой полученного фосфора на фосфорную кислоту и концентрированные удобрения, кормовые и пищевые фосфаты. При этом следует детально изучить процессы окисления фосфора парами воды и жидкой водой с получением элементарного водорода и последующим синтезом аммиака с целью его дальнейшего связывания фосфорной кислотой в фосфаты аммония.

Следует продолжить исследование комплексных процессов возгонки фосфора с одновременным получением карбида кальция или глиноземистого цемента, а также других схем с использованием окиси углерода, феррофосфора и шлаков.

В области производства азотных удобрений следует продолжить работу по всемерному улучшению физических свойств аммиачной селитры для дальнейшего снижения слеживаемости, гигроскопичности, устранения объемного расширения при повышении температуры и для получения гранулированного продукта. С этой целью желательно углубить анализ физико-химических свойств разных модификаций нитрата аммония и влияние на них различных добавок, влаги, закалки (быстрое охлаждение) и других приемов. Целесообразно проработать с технической и экономической точек зрения вопрос о перспективах синтеза мочевины из аммиака и углекислоты в среднеазиатских условиях, как высокопроцентного удобрения и важного технического продукта.

С целью получения высокопроцентных и бесхлорных калийных удобрений (последних — для некоторых сельскохозяйственных культур) целесообразно освоить в опытнозаводских условиях методы производства сульфата калия, нитрата калия и фосфатов калия.

Необходимо провести ряд пополнительных физико-химических исследований равновесных систем и кинетики реакций, протекающих при разложении фосфатов кислотами, а также при сплавлении и спекании их с щелочными соединениями и природными алюмосиликатами. Следует обследовать возможность использования местных ресурсов гипса (а в дальнейшем, возможно, и фосфогипса) для мелиорации солончаковых почв и применения органических веществ для улучшения их структуры.

Заслуживает внимания агрономическое, техническое и экономическое изучение вопроса об условиях целесообразного применения минеральных удобрений (фосфатов, аммиачных и нитратных солей, тройных удобрений) в жидком виде, успешно испытанных НИУИФ в полевых опытах на северных почвах по предложению Брицке [13].

* * *

Перечисленные выше научно-исследовательские и опытные работы были бы непосильны, если бы за решение этих задач взялся один институт или одна Академия наук, даже при наличии большого числа высококвалифицированных работников. Только плановое, комплексное, коллективное изучение этих вопросов, основанное на четком разделении труда и вместе с тем на сотрудничестве и взаимопомощи работников науки и производства, способно разрешить эти выдвинутые жизнью задачи.

С большим удовлетворением мы можем сегодня отметить, что в эту большую работу, наряду с институтами, лабораториями, опытными станциями Всесоюзной и республиканских Академий наук, за последние годы включились заводы и колхозы. Мы с удовлетворением отмечаем, что за последнее время приступлено к созданию лаборатории удобрений в Узбекской Академии наук, что уже много лет в Средней Азии в области агрохимии успешно работает ряд опытных учреждений, в большей или меньшей степени в этой работе принимают участие и все туковые заводы Средней Азии. Я надеюсь, что постановка настоящего доклада поможет выявлению наиболее актуальной тематики, критическому ее отбору и сплочению творческих сил на ее выполнение.

Заканчивая доклад, я хотел бы отметить, что его постановка по совместной сессии Узбекской Академии наук и Отделения химических наук АН СССР не была вызвана стремлением ответить на местные запросы наших узбекских товарищей, а вытекает из гораздо более глубоких и веских соображений. Эти соображения заключаются в том, что именно в Средней Азии и Южном Казахстане дело производства и применения удобрений, благодаря крупным природным ресурсам сырья и энергии и большой потребности и эффективности удобрений, должно и впредь быстро развиваться как в количественном, так и в качественном отношении, на высоком научном уровне. К этой задаче поэтому, естественно, приковано внимание не только среднеазиатских, но и всех советских химиков, агрономов и инженеров, которые на основе сталинской традиции дружбы народов, единства теории и практики, опираясь на углубляющиеся связи химии и биологии, хотят видеть здесь воплощенными в реальной действительности самые лучшие, наиболее прогрессивные и наиболее экономические методы производства удобрений и их широкое применение в сельском хозяйстве. Если среднеазиатское сельское хозяйство вышло на первое место в мире по урожайности хлопчатника, то мы хотим видеть его идущим впереди и по всем другим культурам на основе широкой химизации земледелия и применения передовых приемов агротехники, орошения и последних достижений научно организованного сельскохозяйственного производства.

Согласно директивам XIX съезда партии, выполнение пятого пятилетнего плана явится крупным шагом вперед по пути развития от социализма к коммунизму. В своем выдающемся труде «Экономические проблемы социализма в СССР» товарищ Сталин указывает, что, согласно основному экономическому закону социализма, обеспечение максимального удовлетворения постоянно растущих материальных и культурных потребностей всего общества должно осуществляться путем непрерывного роста и совершенствования социалистического производства на базе высшей техники.

Целесообразно напомнить, что промышленность минеральных удобрений является наиболее мощной отраслью химической промышленности. Мировая продукция удобрений составляет ныне свыше 35 млн. т в год. Она продолжает быстро развиваться и в количественном и в качественном отношении; ее возрастающее значение для нашей страны не требует доказательств. Естественно, что эта отрасль химической промышленности должна развиваться в Советском Союзе на основе последних достижений науки и техники.

Позвольте выразить уверенность, что советские химики в тесном содружестве с биологами, работниками химической промышленности и сельского хозяйства, с честью выполнят директивы XIX съезда партии и тем самым внесут и свою лепту в великое дело построения коммунистического общества.

Поступило
13.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вольфкович, Фосфориты Кара-Тау, Изд. АН СССР, 1946.
2. Ф. А. Скрябин, Сов. агрономия, № 5, 72 (1950); А. В. Соколов, Распределение питательных веществ в почве и урожай растений, Изд. АН СССР, 1947.
3. Я. И. Чуманов, Хлопководство, № 6, 29 (1952).
4. С. И. Вольфкович, А. И. Логинова, ЖПХ № 7—8; 381 (1944).
5. С. И. Вольфкович, А. П. Белопольский, А. И. Логинова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5,705 (1940); ДАН 53, № 8, 729 (1946); Усп. хим. 4, 462 (1949).
6. А. Дубовицкий и А. Шерешевский, Технология минеральных удобрений, 1947, Госхимиздат.
7. Н. Постников. Электротермическое получение фосфорной кислоты из природных фосфатов, Химическая промышленность, 5, 43 (1933).
8. Э. Брицке и Н. Пестов, Термическое получение фосфорной кислоты и высокопроцентных фосфатов, Труды НИУ, вып. 59 (1929).
9. К. Загвоздкин, Современное состояние технологии термического получения фосфорной кислоты, Химическая промышленность, № 11, 33 (1938).
10. С. Вольфкович и др., Переработка хибинских апатитов на удобрения, Труды НИУИФ, вып. 95, 96 (1932).
11. А. Бектуров, Исследование химии и химической технологии термофосфатов, Изд. АН Казахской ССР, 1947.
12. С. Вольфкович, А. Дубовицкий, Н. Крючков и др., Технология азотных удобрений, Госхимиздат, 1935.
13. С. В. Щерба, Труды НИУИФ, вып. 148 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

Х. У. УСМАНОВ

НОВОЕ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА *

В материалах работы XIX съезда партии и в его директивах по пятилетнему плану большое внимание уделено дальнейшему развитию хлопководства в СССР. Значительную часть хлопка уже начали давать новые районы хлопководства. По уровню урожайности хлопчатника Советский Союз значительно опередил капиталистические страны. В прошлом году было выработано волокна значительно больше, чем в довоенном 1940 г. В 1955 г. производство хлопка-сырца в СССР возрастает на 55—65% по сравнению с 1950 г.

В результате внедрения новых сортов хлопчатника и улучшения агротехники его возделывания повысилось качество волокна по длине, крепости и сортности. Советский хлопок является лучшим в мире. Однако мы должны и впредь усиленно работать над повышением качества хлопка, над новыми сортами, более урожайными и крупнокоробочными. Нет сомнения в том, что этот грандиозный план пятилетки по увеличению производства хлопка и хлопкового волокна будет выполнен. Быстро развивающиеся механизация сельскохозяйственных работ и наука возделывания хлопчатника дадут возможность собрать с этих новых и уже освоенных полей дополнительно миллионы тонн качественного хлопкового волокна.

При такой грандиозности масштабов производства хлопкового волокна и больших перспектив его развития в дальнейшем перед научно-исследовательскими учреждениями, занимающимися хлопчатником и хлопковым волокном, должны были быть поставлены две большие проблемы: первая — улучшение качества хлопкового волокна путем селекции; вторая — найти наиболее рациональные пути использования волокон разных селекционных сортов путем детального изучения свойств этих сортов. Естественно, что эти проблемы и входящие в них многочисленные темы разрабатываются большой армией советских исследователей и имеются уже крупные успехи.

В настоящем докладе мы поставили целью осветить новое предложение в развитии этих двух проблем, это — предложение о разработке новых требований к хлопковому волокну, именно: предъявлять к хлопковому волокну также химические, вернее физико-химические требования. Хорошо известны факты о том, что, например, жиро-восковые составляющие хлопкового волокна сильно влияют на процессы первичной обработки волокна и прядения; что при облагораживании ткани, скажем, перед крашением, самыми трудно отмывающимися элементами ткани являются естественные примеси в волокне — природные спутники целлюлозы. Содержание этих примесей, говоря полнее, химический состав разных волокон, как сейчас известно, различен у различных селекционных сортов хлопчатника.

* Доклад на Объединенной сессии Отделения химических наук АН СССР и Академии наук Узбекской ССР, 25. X. 1952, Ташкент.

Химический состав, например содержание жиро-восковых веществ, играет существенную роль в изготовлении специальных материалов, как то, корда для авто- и авиапокрышек. Качество последнего сильно зависит также от влагосодержания этих изделий.

Эксплоатационные качества изделий, изготовляемых из хлопковых волокон, естественно, почти целиком зависят от технологических свойств исходного волокна. Чтобы получить изделие желаемых качеств, необходимо использовать волокна, обладающие определенным набором свойств; технология обработки также полностью зависит от этих свойств, причем совершенно очевидно, что знание только конечных или исходных свойств волокна недостаточно — надо знать свойства волокна в условиях его эксплуатации, знать, как меняются эти свойства при разнообразных режимах эксплуатации.

Все это с очевидностью показывает, что настало время предъявлять волокну, наряду с существующими требованиями по длине, тонине, крепости, также физико-химические требования. Иными словами, при выведении нового селекционного сорта селекционер должен учесть не только урожайность и необходимые качества, перечисленные выше (длина, тонина и крепость), а еще и химические достоинства будущего волокна, выбрав химически выгодные сорта в качестве материнских. Далее, при использовании того или иного сорта волокна для определенного типа изделия технолог должен знать физико-химические и механические особенности этого волокна и не только в исходном состоянии, но и в состоянии его эксплуатации.

Только в этом случае возможен самый рациональный выбор режима обработки и будет обеспечена гарантия получения хлопчатобумажного изделия требуемого качества.

Чтобы разработать эти новые, как мы назвали, физико-химические требования к волокнам, к их селекции и связать их с технологией обработки волокон, необходимо проведение большой систематической комплексной работы химиков, особенно химиков, работающих в обширной области высокомолекулярных соединений, селекционеров и технологов — необходимо теоретическое и практическое содружество этих и многих других смежных дисциплин по хлопковому волокну, целлюлозе и искусственным целлюлозным волокнам и даже по эфирам целлюлозы. Работы, связанные с этими проблемами, велись и ведутся во многих научно-исследовательских учреждениях и лабораториях Союза.

Узбекская ССР представляет собой благоприятный район для возделывания хлопчатника, который считается основным поставщиком хлопка в Союзе. Поэтому вполне резонно развивать работы по исследованию хлопчатника, в том числе и физико-химические исследования хлопкового волокна именно здесь — в Узбекистане.

Проведению подобных исследований в нашей Республике способствует близость селекционных станций и возможность тесной координации наших работ с работами этих станций и многочисленных институтов в Ташкенте, работающих над хлопковым волокном.

Работы Суровой и Закощикова, Ивановой и Куренновой, Рытикова, Коржениовского, Марченко в этой области, проведенные 20 лет назад, тоже были выполнены в Узбекистане [1]. После этих работ, которые охватили небольшое число селекционных сортов, не было поставлено сколько-нибудь серьезных систематических химических исследований над хлопковым волокном.

Наши исследования по сравнительному изучению природной целлюлозы (хлопкового волокна) и гидратцеллюлозы, проведенные в 1946—1950 гг. совместно с Каргиным, основные результаты которых нами были доложены на VII Конференции по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений в Москве в июне 1952 г., являются началом настоящей работы. Они дали дополнительно освещение свойств цепочко-

образной макромолекулы целлюлозы и дали возможность высказать предположение, что «целлюлоза является неплотно упакованным материалом, что вызвано большой жесткостью цепей целлюлозы и трудностью их взаимного размещения. Этому соответствуют повышенные упругие свойства и большая сорбция воды. При любых условиях, повышающих гибкость и подвижность цепей целлюлозы, упаковка их становится более плотной, что и вызывает уменьшение сорбции воды. Эти переходы имеют непрерывный характер» [2].

Волокна, в различные периоды вегетации, исследовались нами по химическому составу, степени полимеризации, сорбции, определялось их разрывное усилие и снималась кривая деформации при различных влажностях. С этими же образцами волокон в Институте сельского хозяйства Академии наук Узб. ССР проводились испытания по многим технологическим показателям; в физико-техническом институте АН Узб. ССР исследовались электрические свойства волокон и сырца, в частности, для целей создания теории влагомеров. Для испытаний брались заранее этикированные коробочки с первых мест 2—3 симподии, через каждые 5 дней. Волокна после необходимой очистки исследовались химически.

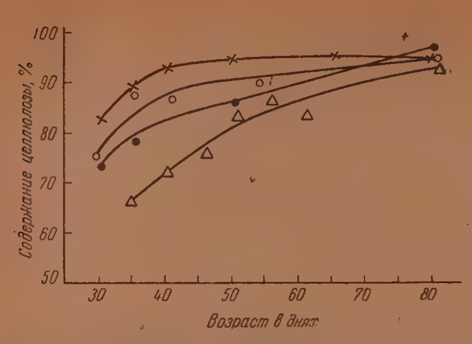
Химический состав хлопковых волокон различных селекционных сортов интересовал многих исследователей. По мнению ряда исследователей, химический состав хлопкового волокна различных селекционных сортов при условии, что все образцы вполне зрелы, не дает возможности уловить какие-либо различия в химическом составе, которые могли бы быть использованы для характеристики волокна того или иного сорта. С другой стороны, на шести американских сортах зрелого волокна было показано, что имеется значительное различие в химическом составе различных сортов (целлюлоза, редуцирующие сахара, воски и др.). Таких противоречий в литературе много.

Перед нами стояла задача исследовать кинетику изменения примесей к целлюлозе и выходы целлюлозы в различных сортах хлопчатника по периодам вегетации. Химический анализ сводился пока к определению главных составных частей волокна с целью сравнения сортов и снятию кинетики изменения состава целлюлозы, жиров и восков, пектиновых веществ, пентозанов, редуцирующих веществ, зольности.

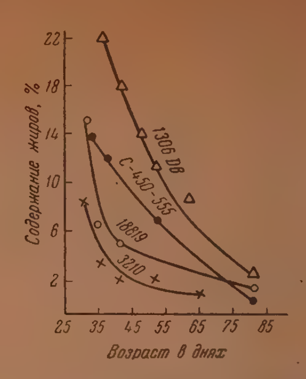
В литературе имеется несколько методов определения целлюлозы в волокне хлопчатника (Кросса-Бивена, Мюллера, Швальбе-Робинова) [1]. Мы применяли для количественного определения целлюлозы в волокне метод Корея и Грея [1], отличающийся от метода Швальбе-Робинова отсутствием отбелки и являющийся, таким образом, более мягким по сравнению с методом Швальбе. Целлюлоза, полученная по методу Корея и Грея, как утвердилось в литературе, может применяться для самых точных научных исследований.

Пектиновые вещества в волокне определялись по измененному Викторовым методу в виде пектата кальция [4]. Пентозаны определялись по методу Толленса обработкой волокна 12%-ной соляной кислотой, отгонкой образовавшегося фурфурола и осаждением его флороглюцином [5]. Для определения редуцирующих веществ навеска волокна обрабатывалась дестиллированной водой, при кипячении с обратным холодильником в течение 4 час. Затем в экстракте определялись редуцирующие вещества по Иссекутцу. Зольность определялась сжиганием волокна в фарфоровом тигле при 750—800° до постоянного веса.

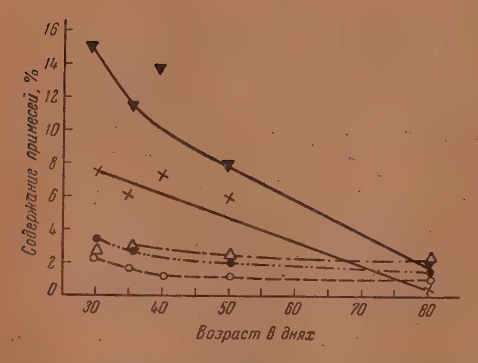
При взятии навесок во всех опытах учитывалась относительная влажность воздуха лаборатории и из адсорбционных кривых определялось содержание влаги в волокне и абсолютно сухой вес навески. Результаты всех анализов даны в расчете на абсолютно сухой вес волокна. Некоторые результаты химического исследования семи селекционных сортов отражены на графиках (фиг. 1—5).



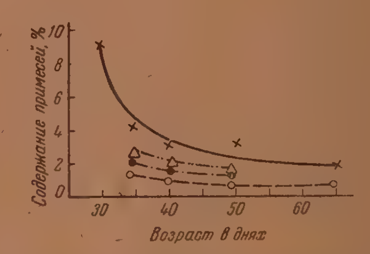
Фиг. 1. Содержание целлюлозы в различных сортах хлопчатника в зависимости от возраста: Δ — 1306ДВ; ● — С-450—555; ○ — 18819; × — — 3210



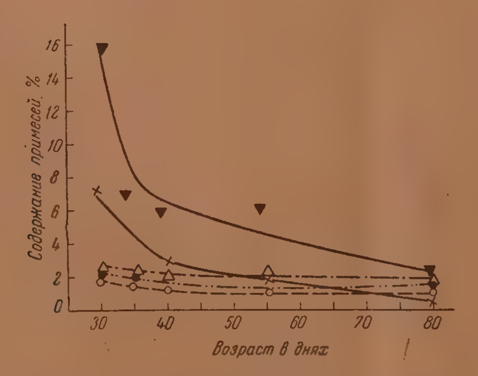
Фиг. 2. Содержание жиров и воска в различных сортах хлопкового волокна в зависимости от возраста



Фиг. 3. Содержание примесей в волокне сорта С-450—555 в зависимости от возраста: ○ — пектинов. в-ва; Δ — пентозаны; ● — зола, × — редуцир. в-ва; ▼ — жиры и воск



Фиг. 4. Содержание примесей в волокне сорта 3210 в зависимости от возраста: ○ — пектинов. в-ва; ● — зола; Δ — пентозаны; × — жиры и воск



Фиг. 5. Содержание примесей в волокне сорта 18819 в зависимости от возраста: ○ — пектинов. в-ва; ● — зола, Δ — пентозаны, × — редуцир. в-ва, ▼ — жиры и воск

Из фиг. 1 видно, что при одинаковом возрасте волокон различные сорта хлопчатника имеют различное содержание целлюлозы, причем это расхождение уменьшается к концу вегетации, но не сводится на-нет. 80-дневные волокна отдельных сортов также отличаются друг от друга содержанием целлюлозы. Рост целлюлозы у всех сортов значителен в начале вегетации и замедляется к ее концу. 85—90% всего накопления целлюлозы у большинства сортов заканчивается к 40 дням вегетации волокна, дальнейшее накопление идет замедленным темпом.

Характерным является неравномерность накопления целлюлозы у разных сортов. В то время как в сорте 3210 к 40 дням накопилось более 90% целлюлозы, в сортах 108-Ф, 137-Ф, С-460 и других в этом возрасте накопилось только 80—85% целлюлозы. Правда, такое различие в росте количества целлюлозы зависит еще от агротехнических и других условий произрастания растений, но влияние сорта очевидно. Нам кажется, что это различие связано со сроками созревания хлопчатника и косвенно может предсказать даты раскрытия коробочек на 30—40 дней вперед. Такая связь между сортом и его химическим составом, повидимому, существует не только по отношению накопления целлюлозы, но и по другим элементам состава волокна, например по отношению уменьшения жиро-воскового состава волокна *, что видно из фиг. 2, причем и здесь самая большая скорость изменения приходится на сорт 3210.

На других фигурах приведено изменение разных примесей целлюлозы с возрастом волокна для трех селекционных сортов урожая 1951 г. Из этих фигур видно, что сильное падение содержания пектиновых веществ, пентозанов и золы у всех сортов заканчивается к 35—40 дням. К 60 дням со дня цветения в волокнах эти вещества содержатся в пределах 1—2%, но различно у разных сортов. В 25-дневном возрасте содержание этих веществ доходит до 4%.

Как видно из всех графиков, каждый сорт хлопчатника имеет свою кинетику развития волокна, т. е. кинетику изменения химического состава волокна в вегетационном периоде.

Для определения степени полимеризации (СП) брались образцы очищенной целлюлозы, полученные по методу Корея и Грея. Известно, что основными реакциями образования высокополимеров являются реакции полимеризации и поликонденсации, в результате которых возникает длинная цепь макромолекулы. В результате какой из этих реакций идет образование целлюлозы в процессе ее биохимического синтеза, окончательно еще не выяснено. Если принять то положение, что биохимический синтез целлюлозы происходит путем полимеризации, то молекулярный вес целлюлозы в процессе роста хлопкового волокна не должен меняться. При конденсационном процессе, наоборот, будет идти изменение молекулярного веса целлюлозы с ростом возраста хлопкового волокна. Следовательно, в выяснении данного вопроса определение молекулярного веса целлюлозы в процессе вегетационного роста волокна является одним из основных методов, а этот вопрос является важным в химии хлопчатника.

Созревание волокна, как процесс накопления целлюлозы, подтверждается данными химического анализа, проведенного еще Ивановой и Куренновой. Они показали, что количество отложившейся в стенках хлопкового волокна целлюлозы изменяется в зависимости от созревания коробочки [1]. Работами Суровой был обнаружен рост степени полимеризации для четырех сортов хлопка с ростом зрелости волокна. Кроме того, при одной и той же зрелости волокна наблюдалось различие в вязкости целлюлозы хлопкового волокна для различных селекционных сортов хлопка (см. таблицу).

---

* Под жировосковой фракцией в наших опытах подразумевалась сумма потерь в весе волокна при спирто-эфирных экстракциях.

Таблица

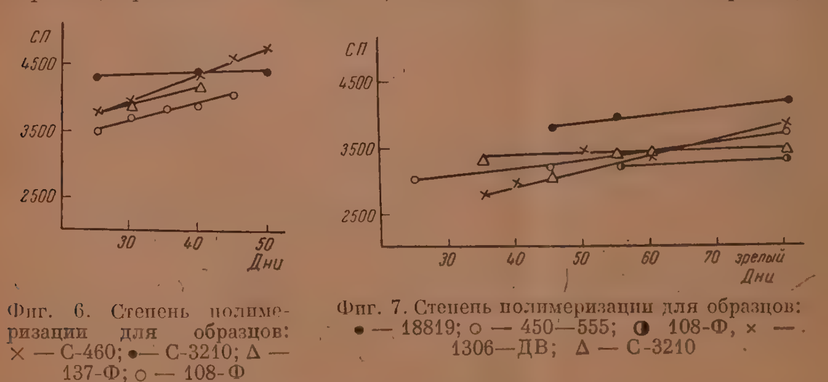
Возраст хлопка в днях	Вязкость целлюлозы в сантипуазах			
	Фуади	Маарад	№ 0491	№ 246
30	1080	652	1058	1377
45	2557	1194	1142	2036
70	3550	1316	2243	3028

Понятие о зрелости хлопка, которое все время отождествляется с понятием раскрытия коробочки, в действительности более сложно. Момент раскрытия коробочки, считающийся признаком конца созревания всех ее элементов, может у хлопчатника не совпадать с полнотой отложения целлюлозы в волокне, и, наоборот, наибольшее количество отложившейся целлюлозы может опережать раскрытие коробочки. Таким образом, нужно отличать зрелость волокна от зрелости коробочки.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные указывают на рост молекулярного веса целлюлозы с ростом возраста волокна. Следовательно, если систематически проследить за кинетикой молекулярного веса во всем вегетационном периоде, то, очевидно, можно выявить полную зависимость молекулярного веса от времени, что даст возможность связать молекулярный вес со зрелостью хлопчатника и позволит решить вопрос о времени созревания хлопкового волокна. Кроме того, большое различие в свойствах хлопковых волокон разных сортов, различной зрелости и произрастающих в разных климатических и агрономических условиях, не могут быть не обусловлены различием их молекулярных весов: и здесь должна существовать определенная зависимость. Установление закономерности изменения степени полимеризации целлюлозы различных сортов в периоды вегетации даст возможность разобраться в условиях биохимического синтеза целлюлозы и в вопросах, связанных со скоростью созревания хлопчатника.

СП в наших работах определялась методом вязкости в приборе Убеллоде под давлением очищенного азота, с учетом предосторожностей по отношению кислорода, указанных в работах Головой и Иванова, Шульца, Гуземана, Джойнера и др. [6].

Результаты исследования приведены на фиг. 6, 7. Как видно, данные измерений, проведенных в 1951 г., отличаются от данных измерений, вы-



Фиг. 6. Степень полимеризации для образцов: × — С-460; • — С-3210; Δ — 137-Ф; ○ — 108-Ф

Фиг. 7. Степень полимеризации для образцов: • — 18819; ○ — 450—555; ◑ 108-Ф, × — 1306—ДВ; Δ — С-3210

полненных в 1952 г. с теми же образцами, пролежавшими в условиях лаборатории около года. Величины степени полимеризации, определенные для хлопковой целлюлозы через год после ее хранения, дали результаты

значительно ниже ранее определенных. Повидимому, атмосферные условия и время хранения образцов имеют некоторое влияние на деструкцию целлюлозы.

Кроме того, в этих двух рядах цифр имеются цифры, не поддерживающие общую тенденцию остальных цифр. Эти явления, очевидно, следует считать слабым местом в нашем эксперименте и вообще в методах определения молекулярных весов полимеров. Но внимательный анализ данных четко рисует наличие определенных закономерностей в изменении молекулярных весов целлюлозы в изученных нами образцах хлопчатника.

Для всех сортов изученных нами образцов наблюдается рост величины степени полимеризации целлюлозы по мере созревания волокна. Увеличение молекулярного веса за один и тот же период роста волокона различно для разных сортов хлопка; иными словами, закон кривых роста степени полимеризации различен для разных селекционных сортов. Точно так же различны и величины степени полимеризации для различных селекционных сортов. Сорт 3210 является, как известно, наиболее скороспелым из всех исследуемых нами сортов, а как видно из результатов работы, величина его степени полимеризации почти не меняется с возрастом. Вероятно, у скороспелых сортов степень полимеризации быстрее достигает своей нормальной величины еще в начальной стадии развития волокна и поэтому в дальнейшем росте волокна остается постоянной. Следовательно, постоянство величины молекулярного веса после 25—30-дневного возраста и относительно высокое его значение для незрелых возрастов свидетельствуют о скороспелости данного селекционного сорта хлопчатника.

Кроме определения степени полимеризации целлюлозы, нами была определена концентрация водородных ионов сока, взятого из хлопковых коробочек 25-дневного возраста сорта 108-Ф. Определение проводилось двумя методами: электрометрическим и индикаторным.

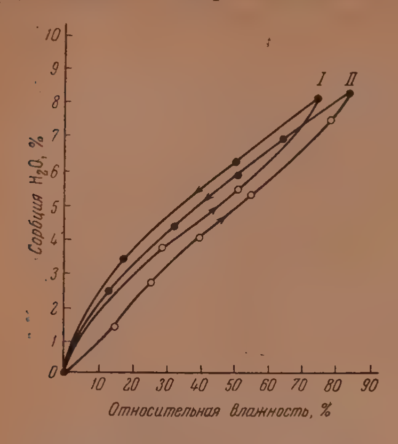
В первом случае были применены как водородный, так и хингидронный электроды. При определении с водородным электродом величина pH 6,1, с хингидронным pH 6,8—6,6. Определение индикаторным методом дало значение pH 6,0—6,1. На основании полученных данных можно полагать, что pH 6,0—6,1, т. е. развитие волокна, как показывают наши наблюдения, идет в слабо кислой среде.

Исследования по сорбции и механическому поведению проводились также с очищенными от примеси хлопковыми волокнами. Сорбция изучалась по методу вакуумных сорбционных весов с чувствительными кварцевыми спиралями при термостатировании. Вода для сорбции и образцы хлопковых волокон тщательно обезгаживались перед снятием изотермы сорбции [2]. Результаты сорбционных измерений представлены на фиг. 8, 9, 10.

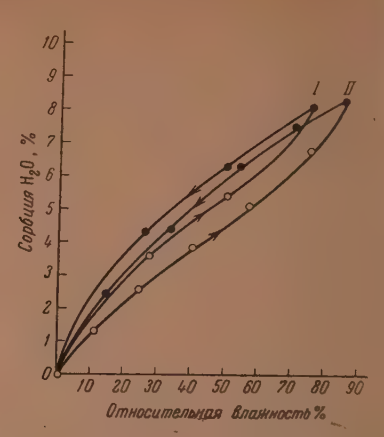
Результаты опытов показывают, что сорбционная способность волокон всех исследованных сортов падает с их возрастом, что, очевидно, указывает на изменение структуры — плотности упаковки с возрастом. Отличие в сорбциях между сортами одинакового возраста явно превышает ошибки опыта, что указывает на различие структурных особенностей у сортов. Падение сорбции с возрастом у скороспелого сорта 3210 почти отсутствует вплоть до раскрытия коробочек. Таким образом, и здесь имеется связь между физико-химическим свойством, в данном случае сорбцией, и скороспелостью селекционного сорта.

Во всех сорбционных опытах установление сорбционного равновесия подтверждалось снятием кинетики сорбции. Полное равновесие наступало через несколько часов или через сутки. Опыты, проведенные с волокном и хлопком-сырцом без предварительной откачки воздуха из сорбционного прибора, дали слишком замедленную кинетику сорбции, очевидно, в силу воздушной «подушки» и замедленной диффузии в ней на границе фаз. На основании ряда подобных опытов, поставленных в связи с республи-

канским совещанием по хлопкосушилкам, организованным АН Узб. ССР была показана рациональность слоевого типа конструкции сушилок предложенного Энергетическим институтом АН Узб. ССР.

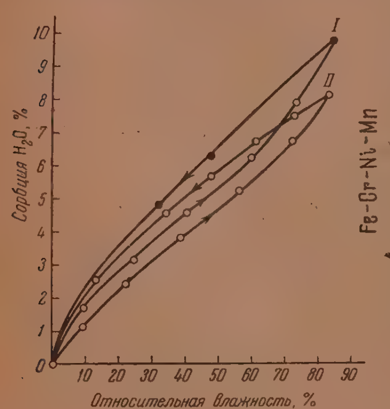


Фиг. 8. Сорбция и десорбция воды на целлюлозе 65-дневного и 25-дневного хлопка сорта 3210 при 25°: ○ — сорбция; ● — десорбция; *I*—25-дневный, *II*—65-дневный



Фиг. 9. Сорбция и десорбция воды на целлюлозе зрелого и 25-дневного хлопка сорта 18819 при 25°: ○ — сорбция, ● — десорбция; *I*—25-дневный, *II* — зрелый

Задачей нашего исследования по механике волокна являлось изучение механических свойств (деформация и разрывная нагрузка) хлопковой целлюлозы в зависимости от влажности, сорта и периода вегетации. Для достоверности динамометрических данных необходимо исследовать совершенно чистые препараты целлюлозы, очищенные от всяких посторонних веществ, и, в особенности, от следов влаги, так как следы последней могут сильно изменить физико-механические свойства материала. Для такого исследования, естественно, не могут быть применены существующие в настоящее время динамометры для испытания волокнистых материалов. Для этой цели Каргиным и Усмановым был сконструирован специальный электрический вакуумный динамометр, позволяющий вести испытание волокна как при любой влажности, так и в абсолютно сухом состоянии под высоким вакуумом [2].

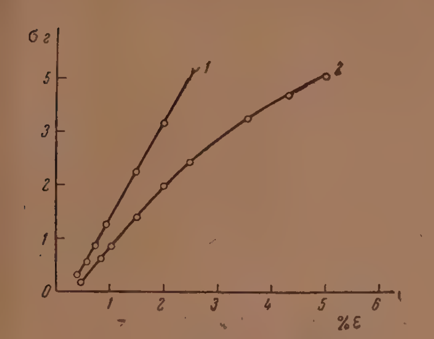


Фиг. 10. Сорбция и десорбция воды на целлюлозе 60-дневного хлопка сорта 108-Ф при 25° и сорта С-460: ⊙ — сорбция, ● — десорбция; I — 60-дневный 108-Ф; II — 60-дневный С-460.

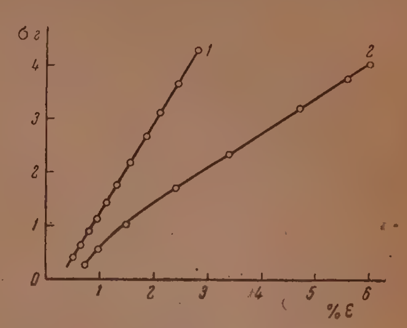
Таким образом, в данной работе впервые изучается зависимость механических свойств хлопкового волокна от их влажности в широком интервале последней. В качестве объекта исследования нами были взяты сорта хлопка 3210, 18819 и С-460 различных периодов вегетации. Для каждого периода вегетации проводились опыты на абсолютно сухом волокне и при относительных влажностях в 15, 38, 60 и 85%.

На фиг. 11 и 12 даны кривые деформации абсолютно сухого и влажного волокна сорта 3210 35—45-дневного возраста в зависимости от нагрузки.

Как видно из кривых, абсолютно сухое волокно имеет почти прямолинейный ход деформации до точки разрыва. Такое волокно дает лишь незначительное удлинение при разрыве и соответствует стеклообразному состоянию целлюлозы, а наличие ощутимой деформации совершенно сухой



Фиг. 11. Деформация 35-дневного хлопкового волокна сорта 3210 в зависимости от нагрузки: *1* — абсолютно сухое волокно; *2* — 85% влажности волокна



Фиг. 12. Деформация 45-дневного хлопкового волокна сорта 3210 в зависимости от нагрузки: *1* — абсолютно сухое волокно; *2* — 85% влажности волокна

целлюлозы свидетельствует о неплотной упаковке этого вещества в стеклообразном состоянии.

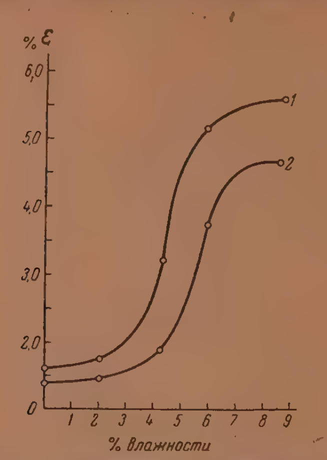
Значительные деформации целлюлозных волокон во влажном состоянии, повидимому, можно объяснить двояко: 1) связью с пластифицирующим влиянием влаги в этих волокнах, изменением межмолекулярного взаимодействия и 2) изменением гибкости цепей целлюлозы. Этот механизм роста деформации с ростом влажности желательно подвергнуть дискуссии. Как говорилось выше, цепи целлюлозы жестки. Именно эта жесткость цепей должна сводить к минимуму деформацию жестких полимеров. Она же обуславливает наличие рыхлой упаковки, ибо из жестких «палочек», если грубо допустить подобную модель формы молекул, в аморфном состоянии невозможно получить плотно упакованного материала. Это обуславливает наличие значительной деформации и в абсолютно сухом состоянии и большую сорбционную способность целлюлозных материалов, высокие скорости диффузии газов и паров через них [9].

Следовательно, из наших работ по механическому поведению целлюлозных волокон, проведенных в широком пределе влажностей, вытекает общий вывод, очевидно, и для всех полимеров с жесткими цепями, что для этого класса полимеров имеется дополнительный механизм деформации. В то время как для гибких каучукоподобных полимеров деформация обуславливается только большой гибкостью цепей (для кристаллических— переплавлением кристаллов), то для жестких целлюлозоподобных полимеров деформация обусловлена и гибкостью, и обязательным наличием рыхлой упаковки. Процесс деформации жестких полимеров состоит из обоих механизмов, причем упругая часть деформации, повидимому, в основном обуславливается рыхлостью упаковки, а высокоэластическая — гибкостью цепей. Что же касается объяснения влияния влаги на рост деформации, то, как приводилось выше, наши опыты, проведенные совместно с Каргиным, показали, что вода может изменять плотность упаковки целлюлозы только при высоких температурах (200°); следовательно, основным является влияние воды на гибкость цепей и ее пластифицирующее действие.

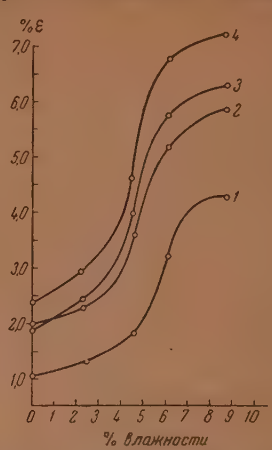
Изменение механических свойств хлопковой целлюлозы некоторых сортов в зависимости от влажности при 20° представлены на фиг. 13, 14,

15. Каждая точка на диаграмме является изображением средней величины деформации и усилия, полученных из 100—120 отдельных частей.

Кривые показывают довольно сильную зависимость механических

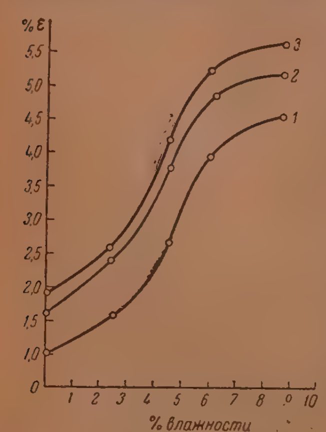


Фиг. 13. Зависимость деформации хлопковой целлюлозы сорта 3210 от влажности при различных периодах вегетации: *1* — 35-дневная целлюлоза; *2*—45-дневная целлюлоза



Фиг. 14. Зависимость деформации хлопковой целлюлозы сорта 18819 от влажности при различных периодах вегетации: *1* —30-дневная целлюлоза; *2* — 40-дневная целлюлоза, *3* — 50-дневная целлюлоза, *4* — зрелая целлюлоза

свойств хлопкового волокна от периода вегетации. Именно, по мере созревания коробочек, наряду с возрастанием разрывных нагрузок, наблюдается рост величины деформации. Рост деформации с возрастом волокон, очевидно, обязан утолщению волокон — накоплению клетчатки в волокне. Интересно отметить, что на образце 3210 разрывная нагрузка, т. е. крепость, по сравнению с другими сортами, очень мало растет по мере созревания волокна. Так, например, разрывная нагрузка абсолютно сухого 35-дневного волокна равна 4,2 г, а 55-дневного — 4,5 г. Повидимому, это связано с тем, что сорт 3210 более скороспел, чем другие исследованные нами сорта. Очевидно, накопление целлюлозы происходит быстрее и крепость волокна достигает своей максимальной величины в более раннем возрасте и мало меняется с дальнейшим ростом периода вегетации.



Фиг. 15. Зависимость деформации хлопковой целлюлозы сорта С-460 от влажности при различных периодах вегетации: *1* — 35-дневная целлюлоза; *2*— 45-дневная целлюлоза, *3* — 60-дневная целлюлоза

Как видно из приведенных данных, наличие влаги в целлюлозном волокне значительно меняет картину механического поведения материала, причем с ростом влажности волокна довольно плавно и заметно возрастает его разрывная крепость и более сильно его удлинение. В противоположность природным волокнам, искусственное волокно во влажном состоянии, как известно, не только не повышает своей прочности, а, наоборот, понижает ее на 50—60%. Такое различие в поведениях природных и искусственных волокон, очевидно, можно объяснить тем, что хлопковое волокно

по природе своей сильно ориентировано и имеет небольшую, по сравнению с вискозным шелком, полидисперсность и обладает спиралеобразным расположением цепей. Оно состоит из самых крупных макромолекул, не сильно отличающихся между собой по молекулярному весу, чего не имеется у искусственных волокон. Это отличие и придает хлопковому волокну исключительные качества, в том числе и рост крепости во влажном состоянии. Что касается удлинения волокна по мере роста влажности, то оно сначала с увеличением содержания влаги в абсолютно сухой целлюлозе растет незначительно; при дальнейшем увеличении содержания влаги в волокне, в пределах влажности от 4,0 до 6,0%, сильно возрастает, потом опять замедляется.

Таким образом, зависимость деформации хлопковых волокон от их влажности имеет S-образный вид, какой был получен ранее для вискозного шелка [7]. Общим для обоих видов целлюлозы является то, что область быстрого подъема деформации для обоих видов волокон вообще приходится на одинаковую относительную влажность.

Если теперь рассмотреть совместно наши данные с данными Михайлова и Каргина [8] по течению сильно набухших целлюлозных волокон, то получится картина, имеющая большое сходство, по крайней мере по внешнему виду, с хорошо изученной картиной изменения деформации с температурой при разных режимах времени. На самом деле, если в опытах Михайлова и Каргина сильно набухшими (мокрыми) волокнами было осуществлено вязкотекучее состояние, то в наших опытах, в широком пределе влажности, показаны пределы проявления при данном режиме времени (предельная деформация достигалась за 2 мин.) высокоэластического и стеклообразного состояний целлюлозы, причем это эластическое состояние целлюлозное волокно проявляет значительно ниже температуры стеклования, которая, как известно, лежит высоко — около температуры химического разложения целлюлозы. Следовательно, сорбированная целлюлозой, при обычных атмосферных условиях, вода выводит ее из стеклообразного состояния и благодаря этому делает возможным проявление столь ценных в технологии текстильных нитей высокоэластических свойств при нормальных температурах.

Присутствие влаги в волокне, таким образом, сильно влияет на процесс деформации, поэтому при описании механических свойств целлюлозных материалов необходимо учитывать условие эксплуатации этих материалов. Здесь также можно высказать то же самое предположение о связи характера кривой механических свойств волокон разных сортов со скороспелостью этих сортов. На самом деле, отличный характер кривой изменения крепости волокон сорта 3210 с возрастом указывает на его скороспелость.

Институт химии
Академии наук Узб. ССР

Поступило
10.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Иванова и А. М. Куреннова, Материалы к изучению хлопкового волокна в различной степени зрелости, ОГИЗ, Москва—Ташкент, 1931. Е. З. Плюшкин и Г. А. Коржениовский, там же; А. П. Закощиков, Нитроцеллюлоза, Оборонгиз, М., 1950; А. П. Закощиков и В. К. Постников, Хлопковая целлюлоза, Оборонгиз, М., 1941.
2. Х. У. Усманов и В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, 169, Изд. АН СССР, 1951.
3. A. Corey a. H. Gray, Ind. Eng. Chem. 16, 853 (1924).
4. П. П. Викторов, ЖПХ № 1, 113 (1939)
5. Н. Я. Демьянов и Н. Д. Прянишников, Общие приемы анализа растительных материалов, ОНТИ, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
6. О. П. Голова и В. И. Иванов, О молекулярном весе целлюлозы, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949; В. И. Иванов, О. П. Голова и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 408 (1950).
7. Х. У. Усманов, ДАН Узб. ССР № 3, 15, (1952).
8. Н. В. Михайлов и В. А. Каргин, Труды 4-й конференции по высокомолекулярным соединениям, 150, М., 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

Г. Л. ДРАНИШНИКОВ

К ВОПРОСУ О ПРОЦЕССЕ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ САМООКИСЛЕНИЯ АЛЛООЦИМЕНА

К настоящему времени наиболее полно изучены процессы и промежуточные продукты самоокисления парафиновых, циклоолефиновых, ароматических углеводородов и их производных [1]. Наряду с этим, процессы и продукты самоокисления ненасыщенных алифатических углеводородов до сих пор остаются почти неисследованными. Наиболее подробно изучены лишь промежуточные продукты самоокисления некоторых простейших олефинов, например н.гексена [2]. Более сложные олефиновые углеводороды, в том числе диеновые и триеновые, представляющие значительный практический интерес, еще совершенно не затронуты детальными исследованиями, хотя необходимость в этом совершенно очевидна.

Занимаясь получением некоторых производных одного из алифатических терпенов — аллооцимена (2,6-диметилоктатриена-2,4,6), мы натолкнулись на исключительную легкость самоокисления этого углеводорода и решили изучить процесс и продукты его самоокисления более подробно. Сильная склонность аллооцимена к самоокислению впервые отмечена Б. А. Арбузовым [3], установившим, что образующийся при этом продукт близко отвечает составу $C_{10}H_{16}O_2$ и дает реакцию на перекиси с иодистым калием.

Никитин [4] исследовал конечные продукты вакуумной перегонки сильно окисленного аллооцимена и пришел к выводу, что в результате таких перегонок образуются два продукта: одноатомный ненасыщенный терпеновый алкоголь (аллооцименовый спирт) состава $C_{10}H_{16}O$ с выходом $\sim$50% и в остатке твердый полимер неустановленного строения. Других продуктов, кроме небольшого количества непрореагировавшего аллооцимена и дипентена в виде примеси, не обнаружено. Этими исследованиями и исчерпываются полностью сведения о продуктах самоокисления аллооцимена. Механизм процесса и промежуточные продукты совершенно не изучались.

Аллооцимен является высоконепредельным алифатическим углеводородом, в молекуле которого имеются три сопряженные двойные связи, придающие ему очень высокую химическую активность. Несомненно, что исключительная легкость самоокисления аллооцимена обусловлена сильно ненасыщенным характером этого углеводорода и своеобразным расположением двойных связей в его молекуле, влияющими и на направление окисления и на дальнейшие превращения первичного продукта самоокисления. В случае самоокисления аллооцимена имеет место значительное отличие от парафиновых и простых алкеновых углеводородов как в ходе процесса, так и в характере первичных и вторичных продуктов реакции, что достаточно убедительно доказывается приводимыми здесь экспериментальными данными.

Окисление аллооцимена проводили двумя способами: путем длительного хранения аллооцимена на воздухе в защищенных от пыли сосудах при комнатной температуре и барботированием аллооцимена воздухом или чистым кислородом в высоких узких сосудах. Скорость поглощения

кислорода на отдельных стадиях процесса самоокисления изучалась при помощи прибора, описанного Зелинским и Борисовым [5].

Опыты показали, что процесс самоокисления аллооцимена протекает весьма своеобразно и отчетливо разделяется на несколько стадий, отличающихся не только внешними признаками, но и химическими свойствами промежуточных продуктов на отдельных стадиях. Исследование характера этих основных промежуточных продуктов самоокисления, их взаимопревращений, а также и кинетики процесса позволяет уже теперь сделать некоторые выводы относительно процесса самоокисления аллооцимена. Эти выводы и наблюдения могут представить интерес не только для изучения аллооцимена, но, возможно, и для изучения других алифатических углеводородов с многократно сопряженными двойными связями.

В настоящем сообщении мы опишем течение процесса самоокисления аллооцимена и дадим химическую характеристику промежуточных продуктов, образующихся на основных стадиях этого процесса.

В начальной стадии самоокисления аллооцимена идет очень энергичное присоединение молекулярного кислорода, сопровождающееся сильной полимеризацией. К моменту присоединения одного моля кислорода на моль углеводорода весь аллооцимен, если его налить тонким слоем, превращается в полимерное неустойчивое перекисное соединение — полипероксид состава $(C_{10}H_{16}O_2)_n$, представляющий собой упругую губчатую массу. После такого энергичного поглощения первого моля кислорода дальнейшее присоединение кислорода к образовавшемуся полипероксиду прекращается на некоторое время совершенно. Таким образом, первая стадия самоокисления аллооцимена заканчивается образованием полипероксида и может быть названа стадией окислительной полимеризации; представить ее можно следующей схемой:

$$nC_{10}H_{16} + nO_2 \rightarrow (C_{10}H_{16}O_2)_n$$

Аллооцимен — Полипероксид аллооцимена

Перекисный характер основного продукта первой стадии самоокисления (полипероксида) подтверждается его способностью выделять иод из растворов иодистого калия, цветными реакциями с гваяковой смолой и тиоцианатом [1]. Полипероксид не реагирует с тетраацетатом свинца и концентрированными растворами щелочей, что заставляет предполагать отсутствие в нем заметного количества гидроперекисного кислорода.

Вероятно, полипероксид имеет строение типа диалкильных перекисей. Он плохо растворим в обычных органических растворителях (чем можно пользоваться при очистке его от возможных примесей), имеет ненасыщенный характер: в нем найдено около двух двойных связей на элементарную молекулу $C_{10}H_{16}O_2$. Нам не удалось установить молекулярный вес полипероксида вследствие его плохой растворимости и неустойчивости.

Полипероксид очень неустойчив и разлагается при хранении, а еще быстрее при небольшом нагревании. Время существования полипероксида при хранении исчисляется лишь несколькими сутками. Запаянный в ампулы без доступа воздуха, полипероксид через 7—10 суток нацело превращается в жидкость. При этом происходит самопроизвольная деполимеризация полипероксида с образованием мономерного продукта того же состава, что и полипероксид, т. е. $C_{10}H_{16}O_2$.

Медленное самопроизвольное превращение полипероксида в мономер того же состава и представляет собой вторую основную стадию процесса самоокисления аллооцимена, названную нами стадией автодеполимеризации. На второй стадии самоокисления присоединение кислорода не имеет места. Здесь происходит только самопроизвольная деполимеризация полипероксида. Это доказывается как опытами хранения полипероксида в запаянных ампулах, так и изучением кривых поглощения кислорода

в процессе самоокисления аллооцимена при помощи упомянутого прибора.

Процесс деполимеризации полипероксида протекает очень быстро и в случае непродолжительного нагревания его до 60—70° сильно экзотермичен. При этом происходит самопроизвольное повышение температуры, достигающее 165—175°, причем весь полипероксид превращается в жидкий мономер с элементарным составом, очень близким к составу полипероксида, идентичный по химическим свойствам мономеру, образующемуся при медленной самопроизвольной деполимеризации полипероксида.

Вторую основную стадию процесса самоокисления аллооцимена можно изобразить следующей схемой:

$$\underset{\text{Полипероксид}}{(C_{10}H_{16}O_2)_n} \xrightarrow{\text{Автодеполимеризация}} \underset{\text{Вторичный оксид}}{nC_{10}H_{16}O_2}$$

Вакуумной перегонкой продуктов самопроизвольной и тепловой деполимеризации полипероксида установлено, что оба эти продукта состоят в основном из одного и того же индивидуального мономерного соединения состава $C_{10}H_{16}O_2$, названного нами вторичным оксидом.

Наиболее чистый образец вторичного оксида, полученный нами, представляет собой почти бесцветную подвижную жидкость со своеобразным запахом и имеет следующие константы: т. кип. 84—84,5° при 4 мм; n_D^{20} 1,4630—1,4635; d_4^{20} 0,951; M 168. Элементарный состав $C_{10}H_{16}O_2$ при одной этиленовой связи.

В отличие от полипероксида вторичный оксид не является перекисным соединением и, как показали исследования, представляет собой алифатическую ненасыщенную терпеновую α-диокись.

При гидратации вторичного оксида образуется с хорошим выходом соответствующий ему непредельный алифатический терпеновый четырехатомный спирт — тетрит — состава $C_{10}H_{20}O_4$, имеющий т. пл. 124—125°.

Взаимодействием вторичного оксида с метиловым спиртом в присутствии следов серной кислоты получен простой диоксидиметиловый эфир состава $C_{12}H_{24}O_4$, содержащий в молекуле две гидроксильные и две метоксильные группы (константы эфира приведены в экспериментальной части статьи).

Каталитическое гидрирование со скелетным никелевым катализатором в спиртовой среде при нормальном давлении и комнатной температуре с присоединением 3 мол. водорода на 1 мол. вторичного оксида приводит к образованию предельного алифатического гликоля терпенового ряда состава $C_{10}H_{22}O_2$ (константы гликоля также приведены в экспериментальной части). Эти данные достаточно хорошо подтверждают α-окисный характер вторичного оксида, а также и то, что вторичный оксид является представителем алифатического терпенового ряда.

При гидратации сырых неперегнанных продуктов самопроизвольной и тепловой деполимеризацией полипероксида нами получен с вполне удовлетворительными выходами кристаллический тетрит, совершенно идентичный тетриту, образующемуся при гидратации чистого вторичного оксида. Это еще раз доказывает, что сам вторичный оксид является нормальным продуктом второй стадии самоокисления аллооцимена — стадии автодеполимеризации, а не образуется при вакуумной перегонке продуктов самоокисления.

Следовательно, самопроизвольная и тепловая деполимеризации полипероксида аллооцимена принципиально не отличаются друг от друга; различие здесь только в скорости реакции.

Самопроизвольная деполимеризация полипероксида аллооцимена представляет собой очень редкий и весьма интересный случай гладкого

разложения органического перекисного соединения с почти количественным образованием диокиси.

Если исходить из положения, что полипероксид построен по типу диалкильных перекисей (а это подтверждается опытами), то процесс деполимеризации полипероксида следует рассматривать как совокупность нескольких, происходящих одновременно, реакций: разрыва кислород-кислородных связей и этиленовых связей полипероксида с последующим замыканием образующихся свободных кислородных и углеродных связей в α-окисные циклы и новую этиленовую связь вторичного оксида.

Установление действительной схемы деполимеризации зависит от точного определения положения этиленовой связи и окисных циклов в молекуле вторичного оксида, чем мы и занимаемся в настоящее время. Образованием вторичного оксида заканчивается вторая основная стадия самоокисления аллооцимена — стадия автодеполимеризации.

На третьей стадии процесса самоокисления происходит дальнейшее присоединение молекулярного кислорода к вторичному оксиду. Вторичный оксид является соединением, более насыщенным, чем исходный аллооцимен, поэтому темп окисления на третьей стадии во много раз меньше, чем в первой.

Из продуктов третьей стадии самоокисления не удается выделить какого-либо одного индивидуального соединения. Здесь образуется сложная смесь продуктов различной степени окисления, в которой содержатся в том или ином соотношениях, в зависимости от длительности окисления, продукты самоокисления вторичного оксида и непрореагировавший вторичный оксид, который можно выделить вакуумной перегонкой. Остаток от перегонки продуктов третьей стадии самоокисления аллооцимена представляет смолообразный продукт непостоянного состава, отвечающий в среднем общей формуле $C_{10}H_{16}O_3$.

Все изложенное позволяет предложить следующую схему процесса самоокисления аллооцимена по основным стадиям:

$$\underset{\text{Аллооцимен}}{nC_{10}H_{16} + nO_2} \xrightarrow[\text{полимеризация}]{\text{Окислительная}} \underset{\text{Полипероксид}}{(C_{10}H_{16}O_2)_n}$$

$$\xrightarrow{\text{Автодеполимеризация}} \underset{\text{Вторичный оксид}}{nC_{10}H_{16}O_2}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Аллооцимен получали по методу Б. А. Арбузова [3] термической изомеризацией α-пинена. В реакции брали аллооцимен со следующими константами: т. кип. 81—82° при 12 мм; n_D^{20} 1,5430—1,5440; d_4^{20} 0,810—0,812.

Самоокисление аллооцимена

Опыт 1. Свежеперегнанный аллооцимен был налит в широкие стаканы слоем толщиной ~0,5 см. Стаканы неплотно закрыты стеклянными пластинками и оставлены на рассеянном свете. Через 4 суток почти весь аллооцимен превратился в серебристо-белую упругую массу полипероксида. Элементарный анализ этого полипероксида-сырца (продукт перед анализом отжат от небольшой примеси неокислившегося аллооцимена между листами фильтровальной бумаги) дал следующие результаты:

Найдено %: С 71,44; Н 9,24
$C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 71,42; Н 9,53

Опыт 2. Через раствор свежеперегнанного аллооцимена в этиловом спирте (1 : 1) барботировал сухой воздух при комнатной температуре в высоком узком сосуде, снабженном обратным холодильником и термометром внутри. Барботером служила трубка с впаянной стеклянной пористой пластинкой на конце, что обеспечивало большую

* Выполнены при участии Е. А. Калиновской и Л. Г. Кончевской.

поверхность соприкосновения аллооцимена с воздухом. Приблизительно через 3 часа после начала пропускания воздуха на дно цилиндра выпадали белые хлопья не растворимого в спирте полипероксида. Процесс самоокисления сопровождается выделением тепла. Выпавший полипероксид периодически отбирали со дна цилиндра, добавляя туда чистого аллооцимена.

Полученный таким образом полипероксид промывали этиловым спиртом и сушили в вакуум-эксикаторе при 30—35° до постоянного веса. После сушки полипероксид представляет собой почти бесцветную упругую массу, напоминающую разбухший в бензине каучук. Элементарный состав этого полипероксида не отличается от состава полипероксида, полученного в опыте 1, т. е. также отвечает общей формуле $C_{10}H_{16}O_2$.

Полипероксид аллооцимена очень плохо растворяется в таких органических растворителях, как диоксан, ацетон, этилацетат, серный эфир, хлороформ, петролейный эфир, бензол, и не растворяется в метаноле и этиловом спирте. Этим мы воспользовались для очистки полипероксида от непрореагировавшего аллооцимена и других возможных примесей. Очистку полипероксида производили следующим образом: полипероксид-сырец, полученный тем или иным путем, тщательно размешивали в стакане с пятикратным количеством серного эфира так, чтобы получилась однородная масса, напоминающая коллодий. К этой массе прибавляли абсолютированный этиловый спирт до полного осаждения полипероксида, выпадающего в виде белых хлопьев. После декантации растворителя, трехкратной промывки спиртом и сушки в вакууме при 30—35° полипероксид сохраняет вид упругой бесцветной каучукоподобной массы. Элементарный состав очищенного полипероксида не отличается существенно от сырого.

Исследование полипероксида

1. Характер кислородных связей полипероксида

При взбалтывании эфирной взвеси полипероксида (серный эфир брали обязательно свежеперегнанный) с водным раствором иодистого калия выделяется много иода, обнаружить который легко, даже не прибегая к крахмалу. При взаимодействии эфирной взвеси полипероксида с гваяковой смолой в присутствии солей закиси железа наблюдается интенсивное синее окрашивание. Обе эти реакции доказывают наличие перекисного кислорода в полипероксиде.

Очень характерным и чувствительным реактивом на перекисные соединения является так называемый тиоцианат, представляющий собой водно-ацетоновый раствор сернокислого закисного железа и роданистого калия. При помощи этого реактива могут быть открыты как органические гидроперекиси, так и значительно менее реакционноспособные диалкильные перекиси [1]. В пробирку помещали 0,1 г. полипероксида и 4 мл тиоцианата. Тотчас первоначально светложелтый реактив в присутствии полипероксида менял свою окраску до темнокрасной.

Чтобы установить характер перекисного кислорода в полипероксиде, были проведены реакции с тетраацетатом свинца, которые, как известно, очень характерны для перекисных соединений, содержащих гидроперекисные группы, и протекают с последними весьма бурно с самопроизвольным разогреванием и выделением кислорода [1]. Оказалось, что полипероксид не реагирует с тетраацетатом свинца, что заставляет предполагать отсутствие в нем заметного количества гидроперекисного кислорода. Вероятно, полипероксид построен по типу диалкильных перекисей. Однако это предположение требует дополнительных экспериментов, так как, по Терентьеву, в полипероксиде определяется ~ 0,2% активного водорода, характер которого для нас еще не совсем ясен.

2. Определение степени ненасыщенности полипероксида

Определение производили титрованием навески полипероксида хлороформенным раствором гидроперекиси бензоила по методике, описанной Наметкиным и Брюсовой [6]. 0,1926 г вещества; 0,1826 г вещества добавлено по 15 мл раствора гидроперекиси бензоила. Через двое суток на обратное титрование израсходовано 18,7 мл; 19,9 мл. Найдено для $C_{10}H_{16}O_2$: 1,35, 1,37 присоединения.

Титрование гидроперекисью бензоила (или гидроперекисями других кислот) нельзя считать точным способом определения ненасыщенности полипероксида, так как не исключена возможность выделения дополнительного количества иода из раствора иодистого калия самим полипероксидом в процессе оттитровывания избыточной гидроперекиси бензоила.

В результате может быть получено заниженное количество двойных связей по сравнению с истинным. Но потому, что другие известные методы (бромирование, иодирование) оказались в нашем случае совершенно непригодными, пришлось все же избрать этот метод. Учитывая сказанное, можно с определенностью утверждать, что в полипероксиде имеется не менее двух связей на элементарную молекулу $C_{10}H_{16}O_2$.

3. Отношение полипероксида к хранению без доступа воздуха (автодеполимеризация полипероксида)

Навески полипероксида по 10—15 г запаивали без доступа воздуха в небольшие стеклянные ампулы, которые затем хранили в темноте при комнатной температуре, не

риодически наблюдая за изменением внешнего вида содержимого. Через 2—4 суток обычно начиналось постепенное разжижение первоначально упругой массы полипероксида, а через 7—8 суток содержимое ампул превращалось в подвижную желтоватую жидкость (продукт самопроизвольной деполимеризации) с n_D^{20} 1,4850—1,4890. При вскрытии ампул не замечено ни давления, ни разрежения внутри; это подтверждает, что процесс самопроизвольной деполимеризации идет без дальнейшего присоединения или отдачи кислорода. Одна из ампул была вскрыта через полгода и содержимое ее представляло такую же жидкость, с теми же константами, что и при вскрытии через 7—8 дней.

Продукт деполимеризации, в отличие от полипероксида, не дает реакции на перекиси с вышеуказанными реактивами и отличается сильной ацидофобностью. Добавка капли децинормальной минеральной кислоты или кислой соли минеральной кислоты, растворенной в воде, вызывает моментальную реакцию осмоления с сильным разогреванием. Безводные кислые соли и органические кислоты не действуют на продукт деполимеризации на холоду.

Продукт деполимеризации вступает в реакции, характерные для α-окисей; реагирует на холоду с концентрированным водно-спиртовым раствором хлористого марганца, выделяя гидроокись марганца и образуя масло, содержащее хлор, а также дает коричневое окрашивание со спиртовым раствором пиридина.

При перегонке в вакууме продукта деполимеризации получается в основном фракция с т. кип. 82—84° при 4 мм; n_D^{20} 1,4645; 1,4650 и d_4^{20} 0,951, 0,952, имеющая состав $C_{10}H_{16}O_2$.

4. Отношение полипероксида к нагреванию (тепловая деполимеризация полипероксида)

10 г. очищенного полипероксида поместили в круглодонную колбочку, соединенную с обратным холодильником. Внутри колбы установлен термометр так, что ртутный шарик погружался в полипероксид. Колбу медленно нагревали на водяной бане от 20°. При температуре бани 65° полипероксид начинал плавиться с энергичным разложением и выделением большого количества тепла, так что температура в колбе поднялась самопроизвольно до 170°. Бурная реакция разложения продолжалась минуту. Вес содержимого колбы до и после реакции заметно не изменился. В результате реакции полипероксид превратился в подвижную светложелтую жидкость (с константами n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,944).

Найдено %: C 70,6; 70,71; H 9,6; 9,62
$C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,42; H 9,53

Продукт тепловой деполимеризации, подобно продукту автодеполимеризации, энергично взаимодействует с минеральными кислотами и водными растворами кислых солей на холоду, осмоляясь с саморазогреванием; не дает качественных реакций на перекиси; реагирует с хлористым марганцем и образует окрашивание с пиридином.

При вакуумной перегонке продукта тепловой деполимеризации получается в основном фракция с т. кип. 82—84° при 4 мм; n_D^{20} 1,4650 и d_4^{20} 0,951. Фракция имеет элементарный состав $C_{10}H_{16}O_2$. Химические свойства фракции совершенно аналогичны свойствам фракции, полученной при перегонке продукта самопроизвольной деполимеризации полипероксида.

Дальнейшие опыты показали, что продукты самопроизвольной и тепловой деполимеризаций полипероксида состоят в основном из одного и того же соединения, названного нами вторичным оксидом. Продукты самопроизвольной и тепловой деполимеризаций полипероксида и главные фракции, полученные по их вакуумной перегонке, существенно не отличаются по элементарному составу и химическим свойствам, а также имеют очень близкие между собой физические константы. Отсюда следует и то, что процессы самопроизвольной и тепловой деполимеризаций полипероксида также принципиально не отличаются один от другого.

Исследование продукта деполимеризации полипероксида (вторичного оксида)

1. Получение вторичного оксида в чистом виде

В качестве примесей во вторичном оксиде могут присутствовать небольшие количества непрореагировавшего аллооцимена, а также продуктов изомеризации самого вторичного оксида, содержащих карбонильные группы. Вторичный оксид легко переносит многократные перегонки в вакууме, поэтому очистка его от примесей не встречает особых затруднений.

Наиболее чистые образцы вторичного оксида, полученные нами путем двукратной перегонки в вакууме на колонке с насадкой из стеклянных колечек, эффективностью ~15 теоретических тарелок, и употреблявшиеся для исследований, имели следующие константы: т. кип. 84—84,5° при 4 мм; n_D^{20} 1,4630—1,4635; d_4^{20} 0,951; M 168 (криоскопически в растворе бензола). Элементарный состав (при многократном определении) $C_{10}H_{16}O_2$.

2. Определение степени ненасыщенности вторичного оксида

Определение производили двумя методами: титрованием гидроперекисью бензоила по Наметкину и Брюсовой [6] и бромированием по Мак-Иллинею с видоизменением Вирбянц и Мещерякова [7]. Результаты опытов совпали. Найдено, что в молекуле вторичного оксида имеется одна этиленовая связь.

3. Определение характера кислород-углеродных связей вторичного оксида

Определение активного водорода. Определение содержания активного водорода проводили по методу Терентьева и Киреевой [8] при помощи реактива Чугаева. Оказалось, что вторичный оксид не содержит активного водорода.

Реакции на перекисный кислород. Свежеперегнанный вторичный оксид не выделяет иода из водных растворов иодистого калия, не дает цветных реакций с тиоцианатом и гваяковой смолой. Следовательно, он не содержит ни перекисного, ни гидроперекисного кислорода.

Реакции на α-окисный кислород

Цветная реакция с пиридином. Каплю вторичного оксида растворили в спирто-пиридиновой смеси (1 : 5). Через 15 час. первоначально бесцветный прозрачный раствор приобрел светлокоричневую, а через 7 суток — темнокоричневую окраску, характерную для α-окисей. Зимаков [9] указывает на значительную чувствительность и специфичность этой реакции для α-оксидов.

Взаимодействие вторичного оксида с хлористым марганцем. Известно, что сродство α-окисей с галоидоводородными кислотами так велико, что они могут разлагать некоторые соли этих кислот с образованием гидроокисей металлов [10]. Оказалось, что наш вторичный оксид очень хорошо реагирует с хлористым марганцем уже на холоду. 3,3 г вторичного оксида смешали с раствором 12 г. хлористого марганца (кристаллогидрат) в 12 мл этилового спирта в пробирке с притертой пробкой. Одновременно поставили холостой опыт. Через сутки в пробирке с оксидом выпал обильный осадок гидроокиси марганца, а на поверхность всплыл слой масла. Холостая проба осталась без изменений. Гидроокись отфильтрована, промыта спиртом и высушена до постоянного веса. Получено 1,61 г гидроокиси. Фильтрат разбавлен водой и проэкстрагирован эфиром. Эфирный экстракт промыт водой и высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира на водяной бане в вакууме получено 1,53 г желтого масла с приятным фруктовым запахом (n_D^{20} 1,4802). Количественное определение в нем содержания хлора, по Степанову, дало такие результаты:

Найдено %: Cl 24,0
$C_{10}H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 17,4;
$C_{10}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 29,45

Следовательно, продукт взаимодействия вторичного оксида с хлористым марганцем является дихлоргидрином с примесью непрореагировавшего вторичного оксида.

Количественное определение α-окисного кислорода

Количественное определение α-окисного кислорода проводили по методу Николя и Польтера, описанному Назаровым и Ахрем [11]. Метод заключается в разрыве α-окисных циклов 0,2 N раствором сухого хлористого водорода в абсолютном эфире. Назаров и Ахрем, успешно применившие этот метод для определения α-окисного кислорода в кетодиокисях, отмечают, что реакция расщепления окисных циклов идет медленно и требует около 14 суток. В равной степени это относится и к нашему вторичному оксиду. Через 12 суток мы определили во вторичном оксиде только 1,03 окисных цикла. Значительное увеличение длительности опытов не привело к существенному изменению результатов.

Взаимодействие вторичного оксида с метиловым спиртом

Поскольку были обнаружены α-окисные свойства вторичного оксида, мы решили продолжить изучение этих свойств. Известно, что α-окиси способны реагировать со спиртами, образуя соответствующие моноалкильные эфиры. Реакция катализируется разнообразными кислыми агентами [9]. 28,1 г вторичного оксида, растворенного в 60 мл абсолютного метилового спирта, приливали постепенно в 60 мл метилового спирта, содержащего 0,3 г серной кислоты, следя, чтобы температура не превышала 40—45°. Реакционная смесь нейтрализована рассчитанным количеством метилата натрия. После отгонки избыточного спирта и сушки в вакууме получено 38,4 г продукта реакции. (Если принять, что вторичный оксид содержит два α-окисных цикла, то теоретический выход простого эфира должен составить 38,8 г. Тогда действительный выход сырого продукта составляет 97,5% от теории.)

Перегонкой 31,2 этого сырого продукта в вакууме из колбы Клайзена получено 22,5 фракции с т. кип. 141—142° при 10 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,017, оказавшейся почти

чистым диоксидиметиловым эфиром; M (по Расту) в камфоре 225; вычислено 232.

Найдено %: C 62,64; H 10,37
$C_{10}H_{16}(OH)_2(CH_3O)_2$. Вычислено %: C 62,07; H 10,33

Бромированием найдена одна этиленовая связь. По Цейзелю найдено CH_3O 23,7, 23,9%. По Терентьеву определено две OH-группы на молекулу $C_{10}H_{16}(OH)_2(CH_3O)_2$. Исходя из того, что в молекуле продукта присоединения метилового спирта к вторичному оксиду имеются две метоксильные и две гидроксильные группы, необходимо признать, что исходный вторичный оксид является диокисью.

Гидрирование вторичного оксида

Гидрирование проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении, применяя скелетный никелевый катализатор, приготовленный обычным путем, выщелачиванием никель-алюминиевого сплава.

Для опыта взято 20,1 г вторичного оксида, 50 мл этилового спирта (в качестве растворителя) и катализатор, приготовленный из 25 г. никель-алюминиевого сплава (утка емкостью 200 мл; число качаний 184—184 в мин.). Гидрирование шло очень хорошо со скоростью 120 мл/мин. Всего присоединилось 8100 мл H_2. Теоретически, считая, что в молекуле вторичного оксида имеется одна этиленовая связь и два α-окисных цикла, должно поглотиться 8753 мл. Следовательно, присоединилось 2,78 моля H_2 на 1 моль оксида. Катализатор отфильтрован; спирт отогнан, продукт гидрирования разогнали в вакууме из колбы Клайзена. Для перегонки взято 16,6 г продукта. Получено 13 г фракции, полностью перешедшей в пределах 130—131° при 10 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,933.

Найдено %: C 69,0; 69,0; H 12,2; 12,12
$C_{10}H_{20}(OH)_2$. Вычислено %: C 69,0; H 12,65

Этиленовых связей нет. По Терентьеву найдено две OH-группы. Следовательно, основным продуктом присоединения 3 мол. водорода на 1 моль втричного оксида является насыщенный алифатический терпеновый гликоль состава $C_{10}H_{20}(OH_2)$. Это подтверждает, что сам вторичный оксид является терпеновой диокисью алифатического ряда.

Гидратация вторичного оксида

37,7 г вторичного оксида постепенно прибавляли в 150 мл децинормального водного раствора серной кислоты при энергичном перемешивании, следя, чтобы температура реакционной массы не превышала 35° (охлаждение водой). Реакционную смесь — мутноватую, светложелтую жидкость —проэкстрагировали четыре раза толуолом. Последний экстракт был совершенно прозрачен и бесцветен. Водный слой после экстракции, представляющий собой прозрачную бесцветную жидкость, нейтрализовали 6 г углекислого бария. Через сутки отфильтровали выпавший сульфат и избыток карбоната бария. Фильтрат упарили в вакууме (25 мм) при 50° и остаток высушили в вакууме до постоянного веса.

Получено 43,15 г продукта гидратации. Если в молекуле вторичного оксида содержится два α-окисных цикла, то теоретически должно образоваться 45,7 г продукта гидратации. Следовательно, выход составил 94,5% от теории.

Продукт гидратации имел вид густой смолообразной массы светложелтого цвета, без запаха, вкус — горько-сладкий. При длительном хранении (1,5 месяца) медленно кристаллизуется, превращаясь в массу, напоминающую засахарившийся мед. Хорошо растворим в воде и спиртах. Не растворим в серном эфире, хлороформе, бензоле. После двукратной перекристаллизации из ацетона и сушки при 105° получается с очень хорошим выходом кристаллический продукт с т. пл. 124—125°, похожий на сахарную пудру. Анализ этого кристаллического продукта дал следующие результаты.

Найдено %: C 58,72; 58,6; H 9,53; 9,64
$C_{10}H_{16}(OH)_4$. Вычислено %: C 58,82; H 9,80

Молекулярный вес (по Расту в камфоре) 198; вычислено M для $C_{10}H_{16}(OH)_4$ 204; найдено (по Терентьеву) %: OH-групп 31,2; 30,4; вычислено %: OH-групп 33,3.

В кристаллическом продукте гидратации найдена одна этиленовая связь. Нагреванием с уксусным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия удалось проацетилировать в продукте гидратации только две гидроксильные группы; вторые две гидроксильные группы не ацетилируются в этих условиях, оставаясь свободными. Опыты гидратации повторялись несколько раз с одинаковыми результатами. Таким образом, опыты показали, что основным продуктом гидратации вторичного оксида является непредельный алифатический четырехатомный терпеновый спирт — тетрит состава $C_{10}H_{16}(OH)_4$. Это также заставляет предполагать, что вторичный оксид является алифатической терпеновой α-диокисью.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано течение процесса самоокисления аллооцимена (2,6-диметилоктатриена-2,4,6). Найдено, что процесс протекает стадийно. Описаны состав и свойства промежуточных продуктов на отдельных стадиях процесса.

2. Изучены химические свойства вторичного оксида — основного промежуточного продукта второй стадии самоокисления аллооцимена. Найдено, что он является алифатической терпеновой диокисью.

3. Впервые получены на основе вторичного оксида новые алифатические терпеновые производные: ненасыщенный тетрит, предельный гликоль, простой диоксидиметиловый эфир.

4. Предложена принципиальная схема процесса самоокисления аллооцимена.

Архангельский научно-исследовательский стационар
Академии наук СССР

Поступило
11.VIII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М. Гостоптехиздат. 1949, стр. 74 и сл.
2. H. Hock, Ber. 72, 1562 (1939).
3. Б. А. Арбузов, Исследования в области изомерных превращений бициклических терпеновых углеводородов и их окисей. Казань, 1936.
4. В. М. Никитин, ЖОХ 18, 209 (1948).
5. Избранные труды акад. Н. Д. Зелинского, Изд. АН СССР, ч. I, 1941 стр. 441.
6. Избранные труды акад. С. С. Наметкина, Изд. АН СССР, 1949, стр. 751.
7. В. С. Киселев, Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. Госхимиздат. 1948, стр. 185.
8. А. П. Терентьев, А. И. Киреева, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 172 (1951).
9. П. В. Зимаков, Окись этилена. М. Госхимиздат. 1946, стр. 87.
10. И. Губен, Методы органической химии. ОНТИ, И. Л. т. 3, ч. I, 1934.
11. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, ОХН, 626 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛНАФТО- и 2-АЛКИЛБЕНЗОПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ

В одном из предыдущих наших сообщений было показано [1], что при взаимодействии метил-β-хлорвинилкетона с β-нафтолом в присутствии безводного хлорного железа и концентрированной соляной кислоты в уксуснокислом растворе образуется с высоким выходом феррихлорид 2-метилнафтопирилия. Как показало дальнейшее исследование, эта реакция имеет общее значение; в тех же условиях гомологи метил-β-хлорвинилкетона дают феррихлориды 2-алкилнафтопирилия:

$$\text{(β-нафтол, OH)} + RCOCH = CHCl \xrightarrow[CH_3COOH]{FeCl_3+HCl} \text{(2-R-нафтопирилий, } O^+\text{)}\ FeCl_4'$$

Существенное значение для успеха синтеза имеет качество хлорного железа; мы пользовались безводным сублимированным хлорным железом. Выходы феррихлоридов составляют в этом случае 50—90% и зависят от радикала алкил-β-хлорвинилкетона. В случае применения продажного водного хлорного железа реакция в этом направлении не идет.

Мы попытались получить нафтопирилиевые соли из β-нафтола и алкил-β-хлорвинилкетонов под действием других конденсирующих агентов кислого характера. Реакция в присутствии хлорной кислоты не привела к образованию пирилиевой соли, вместо этого образовалось бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 230°, структура которого пока нами не установлена. Конденсация в присутствии серной кислоты дает очень незначительные количества пирилиевой соли, и этот способ работы не сулит каких-либо преимуществ.

Первый гомолог полученного нами ряда нафтопирилиевых солей феррихлорид 2-метилнафтопирилия был получен недавно [2] конденсацией β-нафтола с метилэтинилкетоном в присутствии хлорного железа. Авторы дают для этого соединения т. пл. 141—143°; как показало наше исследование, в действительности совершенно чистый феррихлорид 2-метилнафтопирилия плавится при 151—152°. Преимущество разработанного нами метода синтеза алкилнафтопирилиевых солей по сравнению с получением их через алкилэтинилкетоны состоит в легкой доступности исходных алкил-β-хлорвинилкетонов, в то время как этинилкетоны, в особенности алкилэтинилкетоны, являются довольно трудно доступными соединениями. Полученные феррихлориды алкилнафтопирилиевых солей представляют собой окрашенные кристаллические вещества, хорошо кристаллизующиеся из ледяной уксусной кислоты и плохо растворимые в большинстве органических растворителей. При нагревании в гидроксилсодержащих растворителях они претерпевают изменения, связанные, видимо, с раскрытием пирилиевого цикла. Окраска полученных веществ в зависимости от алкильного радикала изменяется от зеленой до красной.

Рекция β-нафтола с алкил-β-хлорвинилкетоном может в принципе привести к двум возможным изомерным алкилнафтопирилиевым солям по двум схемам (I) и (II):

$$\beta\text{-}C_{10}H_7OH + RCOCH=CHCl \rightarrow \text{1-}(CH=CH-CO-R)\text{-}C_{10}H_6\text{-2-}OH \rightarrow [\text{2-R-нафтопирилий}]^+ FeCl_4' \quad (I)$$

$$\beta\text{-}C_{10}H_7OH + RCOCH=CHCl \rightarrow C_{10}H_7-OCH=CHCOR \rightarrow [\text{4-R-нафтопирилий}]^+ FeCl_4' \quad (II)$$

Второе направление реакции нельзя было исключить заранее, так как нами было ранее показано[1], что алкил-β-хлорвинилкетоны реагируют с фенолами с образованием β-ароксивинилкетонов, циклизация которых в условиях реакции могла привести к образованию изомерных феррихлоридов 4-алкилнафтопирилия. Нами во всех случаях из реакционной смеси было выделено только одно вещество. Структура полученных соединений на примере первого гомолога — феррихлорида метилнафтопирилия — доказана нами его деструкцией. При обработке феррихлорида водным раствором ацетата натрия образуется псевдооснование, которое под действием щелочи претерпевает гидролитический распад по двойной углерод-углеродной связи, обычный для соединений этого типа [3], в результате чего образуется 2-оксинафтальдегид-1, который и был нами выделен из реакционной смеси:

$$[\text{2-}CH_3\text{-нафтопирилий}]^+ FeCl_4' \xrightarrow{H_2O} \text{2-}CH_3\text{-2-}OH\text{-нафтопиран} \xrightarrow{NaOH} \text{1-}CHO\text{-}C_{10}H_6\text{-2-}OH$$

Таким образом, для полученных соединений структура 4-алкилнафтопирилиевых солей, которые должны были бы дать при распаде 1-ацилнафтол-2, исключается. Нужно отметить, что непосредственная обработка пирилиевой соли щелочью или аммиаком, как это обычно рекомендуется для бензопирилиевых солей [3], в нашем случае приводит только к образованию кристаллического вещества с т. пл. 230°, о котором было упомянуто выше.

Полученные феррихлориды алкилнафтопирилия могут послужить исходными веществами для получения нафтопирилиевых солей с другими анионами. Мы получили перхлорат 2-метилнафтопирилия из соответствующего феррихлорида, обработав последний разбавленным водным раствором ацетата натрия, и полученный эфирный раствор псеводооснования подвергли взаимодействию со смесью уксусной и хлорной кислот, в результате чего был выделен перхлорат с выходом 52,9%:

$$[\text{2-}CH_3\text{-нафтопирилий}]^+ FeCl_4' \xrightarrow{H_2O} \text{2-}CH_3\text{-2-}OH\text{-нафтопиран} \xrightarrow[CH_3COOH]{HClO_4} [\text{2-}CH_3\text{-нафтопирилий}]^+ ClO_4'$$

Разработанный нами синтез пирилиевых солей может быть использован и для получения бензопирилиевых солей. На примере фенола нами показано, что оксипроизводные ряда бензола также реагируют с β-хлорвинилкетонами в присутствии хлорного железа и концентрированной соляной кислоты, образуя бензопирилиевые соли:

$$C_6H_5OH + CH_3COCH = CHCl \xrightarrow[CH_3COOH]{FeCl_3+HCl} \text{2-метилбензопирилий}\ (—CH_3,\ O^+)\ FeCl_4'$$

Выход пирилиевой соли в этом случае значительно ниже (15%), вместе с тем, эта реакция принципиально интересна, так как демонстрирует широкие возможности синтеза пирилиевых солей на основе β-хлорвинилкетонов. Выделенная метилбензопирилиевая соль содержит метильный радикал в положении 2, что доказано нами сравнением полученного препарата с веществом, синтезированным по известному методу [4] из метил-*о*-оксициннамилкетона. Таким образом, структура алкилбензопирилиевых солей, полученных на основе алкил-β-хлорвинилкетонов, аналогична структуре алкилнафтопирилиевых солей, полученных тем же методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Получение феррихлорида 2-метилнафтопирилия. К раствору 0,5 г β-нафтола в 5,0 мл ледяной уксусной кислоты добавлялось 0,5 г метил-β-хлорвинилкетона и 5,0 мл раствора безводного хлорного железа в концентрированной соляной кислоте (раствор готовился, исходя из расчета: на 10,0 г хлорного железа 15,0 мл концентрированной соляной кислоты). Через час выпавший осадок отфильтровывался и промывался небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, а затем абсолютным эфиром. Выход 1,0 г (74% от теории). Феррихлорид 2-метилнафтопирилия после многократной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты представляет собой темнозеленые игольчатые кристаллы с т. пл. 151—152° *.

Найдено %: C 42,85; 42,67; H 3,02; 2,98
$C_{14}H_{11}OCl_4Fe$. Вычислено %: C 42,75; H 2,82

Вещество хорошо растворяется в горячей уксусной кислоте, не растворяется в бензоле и эфире, разлагается под действием воды.

II. Деструкция феррихлорида 2-метилнафтопирилия. 2,0 г тонко измельченного феррихлорида 2-метилнафтопирилия смешивались с 50,0 мл воды и 20,0 мл насыщенного раствора ацетата натрия. Выделившееся псевдооснование извлекалось эфиром. Эфир отгонялся и к остатку добавлялся 20%-ный едкий натр. Полученный оранжевый раствор кипятился в колбе с обратным холодильником почти до полного исчезновения окраски. Затем к профильтрованному раствору добавлялась 20%-ная серная кислота. Выделившийся осадок 2-оксинафтальдегида-1 отфильтровывался и сушился в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и имел т. пл. 80°. Литературные данные: т. пл. 81° [5].

Оксим полученного 2-оксинафтальдегида-1 имеет т. пл. 156°; литературные данные: т. пл. 157° [6].

III. Перхлорат 2-метилнафтопирилия. 1,7 г тонко измельченного феррихлорида 2-метилнафтопирилия, полученного по способу I, смешивались

* В предыдущей статье [1] дана т. пл. 146°. Оказалось, что после многократной перекристаллизации температура плавления поднимается до 152°.

с 70,0 мл воды. К смеси добавлялось 20,0 мл насыщенного раствора ацетата натрия. Реакционная масса энергично встряхивалась. Выделившееся псевдооснование извлекалось эфиром. К эфирным вытяжкам добавлялось 10,0 мл ледяной уксусной кислоты и эфир отгонялся. К остатку приливалось 10,0 мл 70%-ной хлорной кислоты. Содержимое колбы нагревалось до полного растворения осадка и оставлялось на ночь. Перхлорат 2-метилнафтопирилия выпадал в виде темнозеленых кристаллов. Выход 0,7 г (52,9% от теории). После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 179—180°.

Найдено %: C 56,71; 56,85; H 3,53; 3,54
$C_{14}H_{11}O_5Cl$. Вычислено %: C 57,06; H 3,76

Вещество очень хорошо растворяется в ледяной уксусной кислоте, не растворяется в бензоле и эфире, разлагается под действием воды.

IV. Феррихлорид 2-н.пропилнафтопирилия. Получен аналогично опыту 1 из 1,6 г н.пропил-β-хлорвинилкетона, 2,0 г β-нафтола и 12,0 мл раствора хлорного железа в концентрированной соляной кислоте в среде 20,0 мл ледяной уксусной кислоты. Выход 5,5 г (93% от теории) Феррихлорид 2-н.пропилнафтопирилия после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты представляет собой светлозеленые кристаллы с т. пл. 124°.

Найдено %: C 45,48; 45,56; H 3,66; 3,59; Fe 13,23; 13,43
$C_{16}H_{15}OCl_4Fe$. Вычислено %: C 45,62; H 3,58; Fe 13,27

V. Феррихлорид 2-изопропилнафтопирилия. Получен аналогично опыту 1 из 1,0 г изопропил-β-хлорвинилкетона, 1,2 г β-нафтола и 6,5 мл раствора хлорного железа в концентрированной соляной кислоте в среде 15,0 мл ледяной уксусной кислоты. Выход 2,5 г (71,4% от теории). После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты феррихлорид 2-изопропилнафтопирилия представляет собой желтые игольчатые кристаллы. Вещество плавится при 100,5°, затем затвердевает при дальнейшем повышении температуры и плавится вновь при 157°.

Найдено %: C 45,78; 45,66; H 3,76; 3,66; Fe 13,22; 13,23
$C_{16}H_{15}OCl_4$. Вычислено %: C 45,62; H 3,58; Fe 13,27

VI. Феррихлорид 2-изобутилнафтопирилия. Получен аналогично опыту 1 из 1,1 г изобутил-β-хлорвинилкетона, 1,0 г β-нафтола и 6,0 мл раствора хлорного железа в концентрированной соляной кислоте в 10,0 мл ледяной уксусной кислоты. Выход 2,2 г (73% от теории). Феррихлорид 2-изобутилнафтопирилия после многократной перекристаллизации представляет собой блестящие желтые пластинки с т. пл. 103°.

Найдено %: C 47,05; 46,96; H 3,68; 3,77; Cl 32,48; 32,65; Fe 12,62; 12,57
$C_{17}H_{17}OCl_4Fe$. Вычислено %: C 46,89; H 3,91; Cl 32,64; Fe 12,87

VII. Феррихлорид 2-н.амилнафтопирилия. Получен аналогично опыту 1 из 4,0 г амил-β-хлорвинилкетона, 3,5 г β-нафтола и 20,0 мл раствора хлорного железа в концентрированной соляной кисоте в среде 30,0 мл ледяной уксусной кислоты. Выход 5,0 г (50% от теории). Феррихлорид 2-н.амилнафтопирилия после многократной перекристаллизации представляет собой красно-бурые пластинки с т. пл. 74°.

Найдено %: C 48,14; 48,18; H 4,42; 4,37; Cl 31,62; 31,65; Fe 12,22; 12,31
$C_{18}H_{19}OCl_4Fe$. Вычислено %: C 48,16; H 4,27; Cl 31,58; Fe 12,44

VIII. Феррихлорид 1-метилбензопирилия. Получен аналогично опыту 1 из 8,0 г метил-β-хлорвинилкетона, 8,0 г фенола и 30,0 мл раствора хлорного железа в концентрированной соляной кислоте в 48,0 мл ледяной ук-

сусной кислоты. Осадок выпадает через 5 час. Выход 4,0 г (15% от теории). Феррихлорид 2-метилбензопирилия после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты представляет собой households брусничнo-красные кристаллы с т. пл. 125°. Литературные данные: т. пл. 118° [4].

IX. Синтез феррихлорида 2-метилбензопирилия по Деккеру. К раствору 1,0 г метил-*o*-оксициннамилкетона [7] в 10,0 мл ледяной уксусной кислоты добавлялось 10,0 мл раствора безводного хлорного железа в концентрированной соляной кислоте. Реакционная масса нагревалась до кипения и оставлялась на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывались и многократно перекристаллизовывались из ледяной уксусной кислоты. Получены бруснично-красные кристаллы с т. пл. 124°; литературные данные: т. пл. 118° [4].

ВЫВОДЫ

1. На основе легко доступных алкил-β-хлорвинилкетонов разработан новый метод синтеза 2-алкилнафтопирилиевых солей. Метод дает возможность получать 2-алкилнафтопирилиевые соли с хорошими выходами.
2. Показана возможность перехода от полученных феррихлоридов к соответствующим перхлоратам алкилнафтопирилиев.
3. При обработке 2-метилнафтопирилия щелочью образуется 2-оксинафтальдегид-1, что доказывает структуру полученных нафтопирилиевых солей.
4. Показано, что фенол также реагирует с метил-β-хлорвинилкетоном с образованием соли 2-метилбензопирилия.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, А. Н. Несмеянов, ДАН 79, 799 (1951).
2. A. W. Johnson, R. R. Melhuish, J. Chem. Soc. 1947, 346.
3. C. Bülow, H. Wagner, Ber. 34, 1782 (1901).
4. H. Decker, T. Fellenberg, Lieb. Ann. 356, 281 (1907).
5. L. Gattermann, Th. Horlacher, Ber. 32, 285 (1899).
6. M. R. Fosse, Bull. Soc. Chim. 25, 373 (1901).
7. C. D. Harries, Ber. 24, 3180 (1891).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

Б. А. АРБУЗОВ и Н. П. БОГОНОСЦЕВА

ДЕЙСТВИЕ ТРЕХХЛОРИСТОГО ФОСФОРА НА ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ОРТОПРОПИОНОВОЙ И ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТ

В монографии Поста «Химия алифатических ортоэфиров» [1] приводятся данные Бассетта [2] о действии треххлористого фосфора на ортомуравьиный эфир, приводящее, согласно Бассетта, к образованию моноэтилового эфира фосфористой кислоты, и данные Арнольда [3] о получении при этой реакции триэтилфосфита, согласно уравнению:

$$3HC(OC_2H_5)_3 + PCl_3 \rightarrow 3HCOOC_2H_5 + 3C_2H_5Cl + (C_2H_5O)_3P.$$

Ознакомление с работой Арнольда показывает, что при взаимодействии треххлористого фосфора с ортомуравьиным эфиром в соотношениях 1 моль на 1 моль происходит выделение хлористого этила. Из продуктов реакции Арнольд выделил фракцию с т. кип. 55—75°, состоящую, по его мнению, из этилформиата и треххлористого фосфора, и фракцию с т. кип. 150—190°, состоящую, по мнению Арнольда, из триэтилфосфита. Никаких данных, подтверждающих образование триэтилфосфита, Арнольд не приводит. В этой же монографии приводятся данные Фриделя и Ладенбурга [4] о получении этилфосфита и этилтрихлорсилана при взаимодействии треххлористого фосфора с этиловым эфиром силикопропионовой кислоты.

При ознакомлении с подлинником статьи Фриделя и Ладенбурга оказалось, что они лишь ожидали получить триэтилфосфит и этилтрихлорсилан, а при проведении реакции между этиловым эфиром силикопропионовой кислоты получили фракцию с т. кип. 110—150°, из которой выделить вещество с постоянной точкой кипения им не удалось.

С целью выяснения возможности получения эфиров фосфористой кислоты при взаимодействии треххлористого фосфора с ортоэфирами нами были проведены реакции треххлористого фосфора с этиловым эфиром ортопропионовой кислоты и ортокремневой кислоты. При взаимодействии ортопропионового эфира с треххлористым фосфором в соотношении 1 мол. на 1 мол (условия реакции Арнольда) нами была выделена фракция, отвечающая хлорангидриду Меншуткина. Реакция соответствовала уравнению:

$$CH_3CH_2-C(OC_2H_5)_3 + PCl_3 = CH_3CH_2-COOC_2H_5 + C_2H_5Cl + C_2H_5OPCl_2$$

При соотношении реагентов 2 мол. ортопропионового эфира на 1 мол. треххлористого фосфора была выделена фракция, отвечающая по константам и анализу хлорангидриду диэтилфосфористой кислоты:

$$2CH_3CH_2-C(OC_2H_5)_3 + PCl_3 = 2CH_3CH_2-COOC_2H_5 +$$
$$+ 2C_2H_5Cl + (C_2H_5O)_2PCl.$$

При соотношении 3 мол. ортоэфира на 1 мол. треххлористого фосфора, как было нами показано, образуется триэтилфосфит:

$$3CH_3CH_2-C(OC_2H_5)_3+PCl_3=3CH_3CH_2-COOC_2H_5+$$
$$+3C_2H_5Cl+P(OC_2H_5)_3,$$

что было доказано константами эфира фосфористой кислоты и образованием кристаллического комплексного соединения с CuJ состава $CuJ\cdot P(OC_2H_5)_3$, с т. пл. 109—110° [5]. В последнем случае, наряду с триэтилфосфитом, было выделено вещество со следующими константами: т. кип. 140—142° при 14 мм; d_{20}^{20} 1,0353; n_D^{20} 1,4324. По анализам и свойствам это соединение отвечало этиловому эфиру ацеталя пропионилфосфиновой кислоты:

$$CH_3CH_2-C(OC_2H_5)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$$

Для доказательства строения этого продукта был синтезирован действием хлористого пропионила на триэтилфосфит эфир пропионилфосфиновой кислоты:

$$CH_3CH_2COCl+P(OC_2H_5)_3=CH_3CH_2\,CO\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2+C_2H_5Cl$$

со следующими константами: т. кип. 100,5—102,5° при 8 мм; d_{20}^{20} 1,0893; n_D^{20} 1,4230. Семикарбазон имел т. пл. 160—162°.

Была сделана попытка получить ацеталь пропионилфосфинового эфира действием ортомуравьиного эфира [6], однако эта попытка не дала положительного результата. Тогда вещество с т. кип. 140—142° при 14 мм, полученное при взаимодействии ортопропионового эфира с треххлористым фосфором, было осторожно омылено на холоду. Продукт омыления дал семикарбазон с т. пл. 160—163°. Эти данные доказывают природу соединения с т. кип. 140—142° при 14 мм, как диэтилового ацеталя эфира пропионилфосфиновой кислоты.

Образование ацеталя эфира пропионилфосфиновой кислоты можно представить следующим образом: ортопропионовый эфир с треххлористым фосфором первоначально дает хлорэфир по уравнению:

$$CH_3CH_2-C(OC_2H_5)_3+PCl_3=CH_3CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}(OC_2H_5)_2+C_2H_5OPCl_2$$

Хлорэфир с образующимся триэтилфосфитом реагирует, давая эфир ацеталя пропионилфосфиновой кислоты:

$$CH_3CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}(OC_2H_5)_2+P(OC_2H_5)_3=CH_3CH_2-\underset{\underset{O=P(-OC_2H_5)_2}{|}}{C}(OC_2H_5)_2+C_2H_5Cl$$

Мысль о возможности образования хлорэфира, как промежуточного продукта, высказывалась еще Арнольдом [3].

При взаимодействии треххлористого фосфора с этиловым эфиром ортокремневой кислоты была получена значительно менее отчетливая картина. Наилучшие результаты были получены при соотношении 3 мол. ортокремневого эфира к 4 мол. треххлористого фосфора. И в этом случае в чистом виде был выделен лишь триэтоксимонохлорсилан. Были получены также фракции, отвечающие хлорангидриду Меншуткина и диэтоксидихлорсилану, загрязненному фосфорсодержащими продуктами. Триэтилфосфит выделить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие 3 молекул этилового эфира ортопропионовой кислоты с 1 молекулой треххлористого фосфора

К 40 г этилового эфира ортопропионовой кислоты (т. кип. 60° при 17 мм) было прилито 10,6 г треххлористого фосфора. Наблюдалось сильное вскипание, температура поднималась до 70°. Первоначально наблюдалось выпадение белого осадка, при дальнейшем приливании треххлористого фосфора образовалась бесцветная жидкость. По окончании приливания треххлористого фосфора реакционная смесь была нагрета 2 часа на водяной бане. Разгонка с дефлегматором Видмера дала:

Фр. I, т. кип. 22—25° при 16 мм (перегнанная при атмосферном давлении кипела при 98,5—99,5°); d_{20}^{20} 0,8938; $n_D^{20,1}$ 1,3860; выход 10,1 г. Соответствует этиловому эфиру пропионовой кислоты.

Фр. II, т. кип. 52—55° при 13 мм; d_{20}^{20} 0,9677; n_D^{20} 1,4101; выход 9,8 г, Соответствует триэтилфосфиту. Доказано образованием комплекса $CuJ \cdot P(OC_2H_5)_3$, имеющего т. пл. 109—110° [5].

Фр. III, т. кип. 140—142° при 14 мм; d_{20}^{20} 1,0353; n_D^{20} 1,4324; выход 9,9 г. Соответствует диэтилацеталю этилового эфира пропионилфосфиновой кислоты.

Анализ фракции III

Найдено %: C 49,30; H 9,51; P 11,83 (по Нейману); 11,87 (амперометрически)

$C_{11}H_{25}O_5P$. Вычислено %: C 49,25; H 9,3; P 11,6

Омыление фр. III. К 1 г исследуемого вещества было прилито 1 мл дестиллированной воды и 3 капли концентрированной HCl. Колбочка была закрыта пробкой и оставлена стоять. Первые 3 дня слои жидкостей не смешивались. После двухнедельного стояния при комнатной температуре жидкость стала совершенно однородной. Вода была отогнана в вакууме, остаток перегнан при температуре 108—110° при 12 мм; n_D^{20} 1,4265; выход 0,4 г.

Получение семикарбазона. К 0,2 г омыленного продукта было присыпано 0,3 г уксуснокислого натрия и прилито небольшое количество абсолютного этилового спирта. К этому раствору был прилит водный раствор 0,3 г солянокислого семикарбазона и разбавлено абсолютным этиловым спиртом до полного растворения кристаллов; перемешано палочкой и оставлено стоять. После двухмесячного стояния выпали прозрачные белые кристаллы в виде табличек — неорганическая часть. После выпаривания водного слоя сначала выделилось слегка желтоватое масло, а затем появились белые кристаллы в виде крупинок, не растворимые в воде, с т. пл. 160—163°. Выход незначительный.

Приготовление этилового эфира пропионилфосфиновой кислоты. К 28 г триэтилфосфита по каплям было прилито 15,5 г пропионилхлорида с т. кип. 80—85°. Реакция проводилась в колбочке А. Е. Арбузова. Каждая капля пропионилхлорида сопровождалась шипением и повышением температуры. Термометр, находящийся в колене колбочки Арбузова, показывал температуру 40°. По окончании приливания пропионилхлорида хлороводород был отсосан в вакууме и смесь была перегнана. Получено:

Фр. I, т. кип. до 100° при 8 мм; 1,6 г
Фр. II, т. кип. 100,5—102,5° при 8 мм; 14,5 г; d_{20}^{20} 1,0893; n_D^{20} 1,4230
Фр. III, остаток 3,4 г

Остаток не перегоняется и представляет собой бесцветную твердую массу, хорошо растворимую в воде.

При повторной разгонке части фракции II не получилось однородно кипящего продукта; температура равномерно поднималась от 67° при 8 мм до 121° при 8 мм и лишь 30% было выделено фракции с т. кип. 100,5—102,5° при 8 мм, имеющей d_{20}^{20} 1,080; n_D^{20} 1,4201. Последующие разгонки совсем не дали фракции, кипящей в узком температурном интервале.

Анализ на фосфор фракции II

Найдено %: P 16,20; 16,27
$C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 15,98

Реакции на CO-группу с этиловым эфиром пропионилфосфиновой кислоты. С нитропруссидом натрия. Продукт, взятый в небольшом количестве, наполовину был разбавлен водой, в него был брошен кристаллик нитропруссида натрия и к этому раствору прилит 10%-ный раствор едкого натра. Раствор окрашивался в ярко малиновый цвет.

Получение семикарбазона. В пробирке, в возможно меньшем количестве воды, было растворено 0,65 г солянокислого семикарбазида; в другую пробирку было взято 0,5 г эфира пропионилфосфиновой кислоты, присыпано 0,65 г ацетата натрия и прилито небольшое количество абсолютного этилового спирта. В последнюю пробирку было вылито содержимое первой пробирки и абсолютный этиловый спирт доливался до полного растворения кристаллов. Затем смесь была перемешана стеклянной палочкой и оставлена стоять. После недельного стояния выпали бесцветные кристаллы в виде табличек, растворимые в воде — неорганическая часть. После упаривания водного раствора выпали белые кристаллы в виде крупинок, не растворимые в воде, с т. пл. 160—162°; выход 0,4 г.

Попытка получения диэтилацеталя этилового эфира пропионилфосфиновой кислоты [6]. К 5 г этилового эфира пропионилфосфиновой кислоты прилито 4,6 г этилового эфира ортомуравьиной кислоты и 5 г абсолютного этилового спирта. Смесь была оставлена стоять при комнатной температуре в течение ночи и на следующий день разогнана. Нужной фракции, кипящей при температуре 140—142° при 14 мм, выделено не было. Выделена фракция с т. кип. 118—119,5° при 16 мм в количестве 1 г; d_{20}^{20} 1,0715; n_D^{20} 1,4170.

Взаимодействие 2 молекул этилового эфира ортопропионовой кислоты с 1 молекулой треххлористого фосфора

К 15,7 г треххлористого фосфора было прилито 40 г этилового эфира ортопропионовой кислоты; наблюдалось разогревание до вскипания раствора. По окончании приливания смесь нагревалась 2,5 часа на водяной бане. При этом выделился небольшой белый кристаллический осадок и раствор принял чуть зеленоватый оттенок. Реакционная масса перегнана с дефлегматором Видмера.

Получено:

Фр. I, т. кип. 99—100°; d_{20}^{20} 0,8889; n_D^{20} 1,3870; выход 21,5 г. Соответствует этиловому эфиру пропионовой кислоты.

Фр. II, т. кип. 52—54° при 25 мм; d_{20}^{20} 1,0871; n_D^{20} 1,4344; выход 5,5 г. Соответствует хлорангидриду диэтилфосфористой кислоты [7].

Анализ на фосфор фракции II

Найдено %: P 19,64; 19,75
$C_4H_{10}O_2PCl$. Вычислено %: P 19,87

Взаимодействие 1 молекулы этилового эфира ортопропионовой кислоты с 1 молекулой треххлористого фосфора

К 39,17 г. треххлористого фосфора прилито 50 г этилового эфира ортопропионовой кислоты. Наблюдалось разогревание до вскипания треххлористого фосфора. По окончании приливания выпал белый осадок. После двухчасового кипячения осадок осел на стенках колбы и принял желтую окраску. Реакционная масса была разогнана с дефлегматором Видмера. После трех разгонок выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 65—75°; 5,6 г

Фр. II, т. кип. 99—100,5°; 34 г; d_{20}^{20} 0,9772; n_D^{20} 1,3965. Соответствует загрязненному этиловому эфиру пропионовой кислоты.

Фр. III, т. кип. 116—118°; 12 г.; d_{20}^{20} 1,2373; n_D^{20} 1,4750. Соответствует хлорангидриду Меншуткина [8].

Анализ на фосфор фракции III

Найдено %: P 21,09; 21,01
$C_2H_5OPCl_2$. Вычислено %: P 21,08

Взаимодействие 3 молекул тетраэтилового эфира оргокремневой кислоты с 4 молекулами треххлористого фосфора

К 44,1 г треххлористого фосфора прилито 50 г тетраэтилового эфира ортокремневой кислоты. Была поставлена ловушка для хлористого этила. Без нагревания видимых признаков реакции не наблюдалось. Нагревание реакционной смеси проводилось на водяной бане в течение 4 час. при температуре кипения воды. Хлористый этил не был выделен. Реакционная смесь была перегнана с дефлегматором Видмера в вакууме и без вакуума и после 3-й перегонки выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 116—118°; 27,5 г; d_0^{20} 1,3160. Соответствует хлорангидриду Меншуткина [8].

Фр. II, т. кип. 137—138°; 14,0 г; d_0^{20} 1,1290. Соответствует диэтоксидихлорсилану [9] с примесью фосфорсодержащих соединений.

Фр. III, т. кип. 154—156,5°; 13,1 г; d_0^{20} 1,0460. Соответствует триэтоксимонохлорсилану [9].

Фр. IV, т. кип. 63—86/26 мм; 7,2 г; d_0^{20} 1,0410.

Фр. V, смесь с т. кип. 120—150° в количестве 8,8 г.

Анализ на фосфор фракции I*

Найдено %: P 21,10
$C_2H_5OPCl_2$. Вычислено %: P 21,08

Анализ фракции II

Найдено %: P 6,6; SiO_2 31,92
$C_4H_{10}O_2SiCl_2$. Вычислено %: P — нет; SiO_2 31,74

Анализ фракции III

Найдено %: P — нет; SiO_2 31,10; 31,11
$C_6H_{15}O_3SiCl$. Вычислено %: P — нет; SiO_2 30,3

Анализ фракции IV

Найдено %: P 8,5; SiO_2 23,03
$C_4H_{10}O_2PCl$. Вычислено %: P 19,87; SiO_2 — нет

* Все анализы на фосфор в присутствии кремния сделаны методом амперометрического титрования [10].

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии 3 мол. этилового эфира ортопропионовой кислоты с 1 мол. треххлористого фосфора был выделен этиловый эфир пропионовой кислоты, триэтилфосфит и диэтилацеталь этилового эфира пропионилфосфиновой кислоты.

2. При взаимодействии 2 мол. этилового эфира ортопропионовой кислоты с 1 мол. треххлористого фосфора был выделен этиловый эфир пропионовой кислоты и хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты.

3. При взаимодействии 1 мол. этилового эфира ортопропионовой кислоты с 1 мол. треххлористого фосфора был выделен этиловый эфир пропионовой кислоты и хлорангидрид Меншуткина.

4. При взаимодействии 3 мол. тетраэтилового эфира ортокремневой кислоты с 4 мол. треххлористого фосфора был выделен хлорангидрид Меншуткина и триэтоксимонохлорсилан.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
15.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Post, The Chemistry of the aliphatic orthoesters, N. Y., 1943, стр. 64.
2. H. Bassett, Chem. News 7, 158 (1863).
3. M. Arnold, Lieb. Ann. 240, 194 (1887).
4. C. Friedel u. A. Ladenburg, Ber. 3, 17 (1870).
5. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб., 1905, стр. 93.
6. E. Vogel u. H. Schinz, Helv. chim. Acta 33, 116 (1950).
7. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖОХ 2, 348, 368, 371 (1932).
8. В. Плец, Органические соединения фосфора, Москва, Оборонгиз, 1940.
9. Б. Н. Долгов. Химия кремнийорганических соединений, Госхимиздат, Л., 1933, стр. 94.
10. М. К. Сайкина и В. Ф. Торопова, Труды Комиссии по анал. химии 7, 141 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

А. В. ТОПЧИЕВ и К. А. АНДРИАНОВ

ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ И КЛАССИФИКАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В литературе неоднократно предлагались принципы классификации кремнийорганических соединений. Так, в 1905 г. [1] была предложена терминология кремнийорганических соединений, в основу которой был положен силан (SiH_4), названный «силиконом», и (H_3SiOH)—«силиканолом». Все другие соединения получили свое название от указанных веществ. Предлагалось [2] соединения, содержащие Si — Si-связи, называть «силиказами», а Si — O — Si-связи «силикатами». Позднее Шток [3] предложил номенклатуру кремнийорганических соединений, в основу которой были положены кремневодороды, а соединения, содержащие атомы кремния и углерода, назывались так же, как аналогичные соединения углерода с добавлением слова «силико»; так, например, $CH_3CH_2SiH_3$, силикопропан и т. д. В последнее время в литературе были опубликованы предложения по кремнийорганической терминологии американской комиссии [4], которые отличаются от номенклатуры Штока главным образом тем, что приставка «силико» заменяется на «сил». Названия органических групп строятся на основании правил женевской номенклатуры. Вводятся новые названия групп, содержащих, например, $H_3Si — SiH_2 — SiH_2$ — трисилонил, и т. д. Крешков [5] в 1950 г. предложил номенклатуру кремнийорганических соединений, в которой приводятся ряд важных уточняющих моментов. Так, вместо предлагаемого американской комиссией для азотсодержащих соединений типа $R_3SiNH[SiR_2NH]SiR_3$ названия «силазина» рекомендуется «силамин» и т. д.

В приведенных выше предложениях о номенклатуре кремнийорганических соединений много внимания уделяется неорганическим соединениям кремния, особенно в номенклатуре Штока и американской комиссии. Для этого вводятся названия большого числа неорганических атомных групп, так, например, $H_2Si<$ — силилидин, $H_3SiNHSiH_2NH$ — дисилазаниламино, $H_3SiNHSiH_2O$ — дисилазанокси, H_3SiSiH_2NH — дисиланиламино и т. д. Многие группы не встречаются в молекулах кремнийорганических соединений, поэтому они, без нужды, осложняют номенклатуру и терминологию и затрудняют читателя при изучении химии кремнийорганических соединений.

В настоящее время количество кремнийорганических веществ достигает значительных величин и оно увеличивается с каждым годом. Следует создать классификацию и номенклатуру отдельно для кремнийорганических соединений, не засоряя ее номенклатурой соединений, которые должны рассматриваться в химии неорганических соединений кремния. Мы предлагаем для кремнийорганических соединений, т. е. для соединений кремния, содержащих в составе своих молекул, наряду с другими элементами, обязательно углерод, следующие основы классификации и номенклатуры.

Классификация низкомолекулярных кемнийорганических соединений, которой мы придерживаемся ниже, построена по рациональной но-

менклатуре. В основу наименований низкомолекулярных кремнийорганических соединений положены названия простейших (первых) соединений того или иного класса. Исходными веществами классификации считаются преимущественно кремневодороды, а все остальные соединения рассматриваются как их производные, т. е. как вещества, происшедшие от замещения в них одного, двух, трех или четырех атомов водорода на органические радикалы, или органические атомные группы, и для некоторых классов соединений с одновременным замещением водорода на различные другие атомы или функциональные группы. Кремневодороды — это класс неорганических соединений кремния, где атомы кремния связаны между собой и с атомами водорода.

Общая формула предельных кремневодородов Si_nH_{2n+2}. Простейший представитель этого класса соединений кремния с водородом SiH_4 называется силан, его гомолог $H_3Si-SiH_3$ — дисилан, $H_3Si-H_2Si-SiH_3$ — трисилан, $H_3Si-SiH_2-SiH_2-SiH_3$ — тетрасилан и т. д. Таким образом, кременеводороды образуют гомологический ряд, в котором каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на группу SiH_2 (гомологическая разность).

При замещении в гомологическом ряду кремневодородов одного или нескольких атомов водорода на радикалы или органические атомные группы, например

Радикалы	Атомные группы
Метил CH_3—	Ацетил CH_3CO—
Этил C_2H_5—	Пропионил CH_3CH_2CO—
Пропил C_3H_7—	Бензоил C_6H_5CO— и т. д.
Бутил C_4H_9—	Метокси CH_3O—
Фенил C_6H_5—	Этокси C_2H_5O—
Толил $CH_3C_6H_4$—	Фенокси C_6H_5O— и т. д.
Бензил C_6H_5—CH_2—CH_2—	Ацетоамидо —CH_3CO—NH—
Винил CH_2=CH—	Толуил $CH_3C_6H_4$—CO—
Нафтил $C_{10}H_7$—	Анилино C_6H_4NH— и т. д.
Ацетиленил CH≡C—	
Хлорфенил C_6H_4Cl—	
Хлорэтил $ClCH_2CH_2$—	
Хлорметил $ClCH_2$— и т. д.	

и одновременном замещении водородов, связанных с кремнием на функциональные группы: X (любой галоген) —OH, —NH_2, O и т. д. (кислород называется «окси» в отличие от OH-группы, которая называется «гидрокси»), соответственно образуются гомологические ряды — галогенсодержащих кремнийорганических соединений, аминов и т. д. Положение замещающих групп в ароматическом ядре фиксируется нумерацией, принятой в органической химии.

Наиболее соответствует современному состоянию и изучению кремнийорганических веществ разделение их на следующие большие классы или ряды.

1. Замещенные силаны

Этот класс соединений образуется при замещении одного или нескольких атомов водорода, в простейшем кремневодороде SiH_4 или $H_3Si \cdot SiH_3$ и т. д., одинаковыми или различными радикалами общей формулы

$$C_nH_{\overline{2n}+1},\ C_nH_{\overline{2n}},\ C_nH_{\overline{2n}-1},\ C_nH_{\overline{2n}-7}\ \text{и т. д.}$$

Если с атомом кремния связан один радикал, то соединение называют монозамещенные силаны, два радикала — дизамещенные, три радикала — тризамещенные, четыре радикала — тетразамещенные силаны.

Замещенные силаны, содержащие различные радикалы у атома кремния, называются смешанными замещенными силанами. Название радикала строится по рациональной номенклатуре,

принятой в органической химии. Поэтому название замещенных силанов складывается из названия радикала или радикалов и окончания силан; водород не произносится, например:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SiH_3$ — бутилсилан

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-SiH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$ — 1, 1, 1-триметилметилсилан

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big> CHCH_2-SiH_3$$ — 1,1-диметилэтилсилан

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big> SiH_2$$ — метилэтилсилан

$ClCH_2-SiH_3$ — 1-хлорметилсилан

$ClCH_2CH_2-SiH_3$ — 2-хлорэтилсилан

$(CH_3)_3Si\cdot Si(CH_3)_3$ — гексаметилдисилан

$(CH_3)_3Si\cdot Si(CH_2CH_3)_3$ — 1-триметил-2-триэтилдисилан

2. Эфиры ортокремневой кислоты

Эфиры ортокремневой кислоты образуются при замещении водородов в SiH_4 на органические атомные группы, т. е. на алкокси- или арилокси-группы, общих формул $C_nH_{2n+1}O-$, $C_nH_{2n}O-$ и т. д. Название эфиров складывается из названия органической атомной группы, окончания силан и приставки ди, три, тетра, указывающей на число органических атомных групп, связанных с кремнием, например $(CH_3O)_4Si$ — тетраметоксисилан; $(CH_3O)_2-Si-(OC_2H_5)_2$—диметоксидиэтоксисилан; $C_6H_5O-Si-(OCH_3)_3$— фенокситриметоксисилан и т. д.

3. Галоидоэфиры ортокремневой кислоты

Галоидоэфиры ортокремневой кислоты образуются при замещении одного или двух или трех атомов водорода в кремневодороде SiH_4 на органические атомные группы, т. е. на алкоксигруппы общей формулы $C_nH_{2n+1}O$ — и арилоксигруппы общей формулы $C_nH_{2n-7}-O$ — и т. д., при одновременном замещении трех, двух и одного атомов водорода в SiH_4 на одинаковые или разные галоиды (F, Cl, Br и J). Названия галоидоэфиров слагаются из названия органической атомной группы, галоида и окончания силан. Указывается также число групп или атомов, связанных с кремнием, например $(C_2H_5O)_3-SiCl$ — триэтоксихлорсилан, $(C_2H_5O)(CH_3O)SiCl_2$— этоксиметоксидихлорсилан и т. д.

4. Замещенные эфиры ортокремневой кислоты

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты образуются при замещении одного или нескольких атомов водорода в простейшем кремневодороде SiH_4 на одинаковые или различные органические радикалы C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n-7} и т. д., при одновременном замещении других атомов водорода, связанных с кремнием, на одноименные или различные алкокси- или арилоксигруппы общей формулы $C_nH_{2n+1}-O$ —, $C_nH_{2n-5}-O-$ и т. д. Если с атомом кремния связан один радикал, то соединения называют монозамещенные эфиры ортокремневой кислоты, с двумя радикалами, соответственно дизамещенные, и с тремя радикалами — тризамещенные эфиры ортокремневой кислоты. Названия замещенных эфиров ортокремневой кислоты слагаются из названия органического радикала, названия алкокси- или арилоксигруппы (органической атомной группы) и окончания

силан. Указывается число органических радикалов и число органических атомных групп, связанных с атомом кремния, например:

$CH_3Si(OC_2H_5)_3$ — метилтриэтоксисилан

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!Si(OC_2H_5)_2$ — метилфенилдиэтоксисилан

$\begin{matrix} CH_3 \\ ClC_6H_4 \end{matrix}\!>\!Si(OC_4H_9)_2$ — метил-3-хлорфенилди-н.бутоксисилан

$ClCH_2CH_2 - Si(OCH_2CH_2Cl)_3$ —2-хлорэтилтри-2-хлорэтоксисилан и т. д.

5. Алкил- и арилгалоидосиланы

Алкил- и арилгалоидосиланы образуются при замещении одного, двух или трех атомов водорода в кремневодороде SiH_4 или $H_3Si \cdot SiH_3$ на органические радикалы при одновременном замещении соответственно одного или двух, или трех атомов водорода в том же кремневодороде на галоид (хлор, фтор, бром и иод). Если с атомом кремния связан один радикал, то соединения называются моноалкил-(арил)галоидосиланы. С двумя радикалами, соответственно диалкил-(арил)галоидосиланы, с тремя радикалами триалкил-(арил)галоидосиланы. Названия алкил- и арилгалоидосиланов слагаются из названия органического радикала галоида и окончания силан. Указывается также число радикалов, число атомов галоида и названия других атомов и групп, входящих в состав радикала.

$C_6H_5SiCl_3$ — фенилтрихлорсилан

$\begin{matrix} CH_3 \\ ClC_6H_4 \end{matrix}\!>\!SiCl_2$ — метилхлорфенилдихлорсилан

$\begin{matrix} ClCH_2CH_2 \\ ClC_6H_4 \end{matrix}\!>\!SiCl_2$ — 2-хлорэтилхлорфенилдихлорсилан и т. д.

6. Гидроксипроизводные органосиланы

Гидроксипроизводные органосиланы образуются при замещении одного или двух или трех атомов водорода в кремневодороде на органические радикалы при одновременном замещении соответственно трех или двух или одного атома водорода на гидроксильные группы. Если с атомом кремния связан один, два или три радикала, то в зависимости от числа органических радикалов различают моно- или ди- или тригидроксилпроизводные силаны. Названия гидроксилпроизводных силанов слагаются из названия органического радикала силана и гидроксила. Гидроксильная группа называется «гидрокси». Указывается также число радикалов, число гидроксильных групп и название атомов или атомных групп, входящих в радикал, например:

$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ — диэтилдигидроксисилан

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!Si(OH)_2$ — метилфенилдигидроксисилан

$\begin{matrix} ClC_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!Si(OH)_2$ — хлорфенилэтилдигидроксисилан

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!-\!Si-(OH)$ — фенилметилэтилгидроксисилан и т. д.

7. Алкил- и ариламиносиланы

Алкил- и ариламиносиланы образуются при замещении одного, двух, и трех атомов водорода в кремневодороде SiH_4 на органические радикалы или при одновременном замещении соответственно одного, двух или трех атомов водорода в том же кремневодороде на аминогруппу или неорганические атомные группы, содержащие аминогруппу. Различают моно-, ди- и триалкил(арил)аминосиланы в зависимости от числа радикалов в молекуле, связанных с кремнием. Названия алкил(арил)аминосиланов слагаются из названия органического радикала, аминогруппы и окончания силан, так, например:

$(CH_3)(C_6H_5)Si(NH_2)_2$ — метилфенилдиаминосилан

$(CH_3)_3SiNHCH_3$ — триметилметиламиносилан

$(CH_3)(C_2H_5)Si(NHC_6H_5)_2$ — метилэтилдифениламиносилан

$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ — гексаметиламинодисилан

$(CH_3)_3SiCH_2NH_2$ — триметиламинометилсилан

8. Алкокси-арилокси) аминосиланы

Алкокси-(арилокси)аминосиланы образуются при замещении одного, двух или трех водородов в кремневодороде SiH_4 на органические атомные группы, т. е. на алкокси-(арилокси)группы общих формул C_nH_{2n+1}—O—, C_nH_{2n-7}O— и т. д. при одновременном замещении соответственно одного, двух или трех водородных атомов на аминогруппы. Названия алкокси-(арилокси)аминосиланов складываются из названия органической атомной группы, аминогруппы и окончания силан и приставки ди/три, указывающей на число органических атомных групп и аминогрупп, связанных с кремнием, например:

$(CH_3)_2CHO—Si(NH_2)(n\,C_4H_9O)_2$ — изопропилоксиди-н. бутилоксиаминосилан

$(C_4H_9O)_3SiNH_2$ — три-третичный бутоксиаминосилан и т. д.

9. Алкил- и арилгалоидаминосиланы

Алкил- и арилгалоидаминосиланы образуются при замещении одного, двух или трех атомов водорода в простейшем кремневодороде на органические атомные группы, содержащие азот с одновременным замещением соответственно одного, двух или трех атомов водорода на галоиды (хлор, фтор, бром и иод). Названия алкил-арилгалоидаминосиланов складываются из названия органической атомной группы, названия галоида и окончания силан, так, например,

$(C_2H_5)_2N—SiCl_3$ — диэтиламинотрихлорсилан

$(C_6H_5NH)_2SiCl_2$ — дифениламинодихлорсилан и т. д

10. Алкил-арилиминосиланы

Алкил-(арил)иминосиланы образуются при замещении в кремневодороде SiH_4 всех водородов на иминогруппы =NR или двух водородов на иминогруппу с одновременным замещением других водородов на органические радикалы или органические атомные группы или другие атомы.

Названия этих соединений слагаются из названия радикала, органических атомных групп, названия иминогруппы и окончания силан, например:

$$Si(=NC_6H_5)_2$$ — дифенилиминосилан

$(C_6H_5NH)_2\,Si{=}NC_6H_5$ — дифениламинфенилиминосилан

$(C_6H_5)_2\,Si{=}N(C_6H_5)$ — дифенилфенилиминосилан

11. Изоцианаты кремния

Изоцианаты кремния образуются при замещении одного или двух, или трех, или четырех атомов водорода в кремневодороде SiH_4 на группы $-N=C=O$ при одновременном замещении соответственно одного или двух или трех атомов водорода в том же кремневодороде на радикал, органическую атомную группу или какой-либо другой атом. Названия изоцианатов кремния слагаются из названия радикала или органической атомной группы или какого-либо атома, названия изоциановой группы и окончания силан. Указывается также число радикалов, органических атомных групп и число изоциановых групп, например:

$(CH_3)_2\,Si\,(NCO)_2$ — диметилдиизоцианатсилан и т. д.

Названия тиоизоцианатов кремния строятся так же, как и у изоцианатов, но употребляют еще приставку «тио», например:

$(C_2H_5)\,Si\,(NCS)_3$ — этилтритиоизоцианатсилан

12. Металлкремнийорганические соединения

Металлкремнийорганические соединения образуются при замещении одного или более атомов водорода в SiH_4 на металл (Na, K, Li и т. д.) при одновременном замещении соответственно трех и менее атомов водорода в том же кремневодороде на радикал, органическую атомную группу или какой-либо другой атом. Названия слагаются из названия радикала, атомной группы или другого атома, названия металла и окончания силан. Указывается число групп, радикалов и т. д., например:

$(CH_3)_3\,SiLi$ — триметиллитийсилан

$(CH_3)_3\,SiOLi$ — триметиллитийоксисилан и т. д.

13. Тиоэфиры

Тиоэфиры образуются при замещении одного, двух, трех или четырех водородов в SiH_4 на группы $C_nH_{2n+1}S-$, $C_nH_{2n-7}S-$, при одновременном замещении соответственно одного, двух, трех водородов в том же кремневодороде на радикал, органические атомные группы или другие атомы и группы. Названия тиоэфиров слагаются из названия тиогруппы и их числа, названия радикалов, органических атомных групп или других групп и атомов. Кроме того, указывается также их число, например:

$(C_2H_5S)_3\,SiC_6H_5$ — тритиоэтилфенилсилан

$(BrC_6H_4S)_4\,Si$ — тетра-4-бромфенилтиосилан

$[((CH_3)_3\,CS)_3Si]_2O$ — гексатретичный бутилтиодисилоксан

14. Органосилоксаны

При уплотнении гидроксилпроизводных кремнийорганических веществ образуются соединения, молекулы которых содержат силоксанные Si — O — Si-группы атомов. Такие соединения, характеризующиеся цепным или циклическим строением молекул, образованными поочередно связанными друг с другом атомами кремния и кислорода, названы нами органосилоксанами. Классификация и номенклатура высокомолекулярных соединений «органополисилоксанов» и других будет дана в следующей статье. Название органосилоксанов слагаются из названия органических радикалов или органических атомных групп и их числа, числа силоксанных групп в молекуле и окончания — силоксан. Кроме того, указывается положение органических радикалов и органических атомных групп, например:

$$
\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & C_6H_5 & & & & CH_3 & & & & C_6H_5 & & & & CH_3 & & \\
 & & | & & & & | & & & & | & & & & | & & \\
C_2H_5 & — & Si & — & O & — & Si & — & O & — & Si & — & O & — & Si & — & C_2H_5 \\
 & & | & & & & | & & & & | & & & & | & & \\
 & & CH_3 & & & & C_6H_5 & & & & CH_3 & & & & C_6H_5 & &
\end{array}
$$

1,4-диэтил-1,2,3-4-татрафенил-1,2,3,4--тетраметилтетрасилоксан,

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C_6H_5Cl & & & & CH_3 & & & & C_6H_4Cl & & \\
 & & | & & & & | & & & & | & & \\
CH_3O & — & Si & — & O & — & Si & — & O & — & Si & — & OCH_3 \\
 & & | & & & & | & & & & | & & \\
 & & CH_3 & & & & C_6H_5Cl & & & & CH_3 & &
\end{array}
$$

1,3-метокси-1,2,3-хлор-3-фенил-1,2,3-триметилтрисилоксан,

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & C_6H_5 & & & & CH_3 & & \\
 & & | & & & & | & & \\
C_6H_5 & — & Si & — & O & — & Si & — & C_6H_5 \\
 & & | & & & & | & & \\
 & & CH_3 & & & & C_6H_5 & &
\end{array}
$$

1,2-фенил-1,2-метил-1,2-фенилдисилоксан и т. д.

В случае разветвления цепи кремнийорганического соединения применяется тот же принцип, который принят для органических соединений, например:

$$
\begin{array}{ccccccccccccccccc}
 & & CH_3 & & & & CH_3 & & & & CH_3 & & & & CH_3 & & \\
 & & | & & & & | & & & & | & & & & | & & \\
CH_3 & — & Si & — & O & — & Si & — & O & — & Si & — & O & — & Si & — & CH_3 \\
 & & | & & & & | & & & & | & & & & | & & \\
 & & CH_3 & & & & O & & & & CH_3 & & & & CH_3 & & \\
 & & & & & & / & & & & & & & & & & \\
 & & C_2H_5 & — & Si & — & C_2H_5 & & & & & & & & & & \\
 & & & & | & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & C_2H_5 & & & & & & & & & & & &
\end{array}
$$

1,2,3,4-Нонаметил-2-триэтилсилокситетрадисилоксан

Для циклических органосилоксанов добавляется приставка цикло, например:

$$
\begin{array}{lccc}
 & O — Si(CH_3)_2 & & \\
(CH_3)_2Si\langle & & \diagdown & \\
 & O — Si — O & & \\
 & \quad | & & \\
 & \quad (CH_3)_3 & &
\end{array}
\quad \text{— гексаметилциклотрисилоксан}
$$

$$(C_2H_5O)_2Si\langle{}^{O}_{O}\rangle Si(OC_2H_5)_2,\quad O-Si(OC_2H_5)_2-O$$

— гексаэтоксициклотрисилоксан и т. д.

$$\text{цикл: } Si^{1}(CH_3)_2-O-Si^{2}(CH_3)(OSi(CH_3)_3)-O-Si^{3}(CH_3)_2-O-Si^{4}(CH_3)_2-O-$$

— 1,2,3,4-гептаметил-2-триметил-силоксициклотетра-силоксан

Названия соединений со смешенными цепями, в молекулах которых атомы кремния соединены друг с другом при помощи двухвалентных радикалов или органических атомных групп, слагаются из названия радикала и органической атомной группы, например:

$$CH_3-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_3$$

этиленгексаметилдисилан,

$$HO-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-C_6H_5-Si(CH_3)_2-OH$$

трифенилен-1-4-гидрокси-1,1,2,2,3,3,4,4-октаметилтетрасилан.

ВЫВОДЫ

1. Предложена классификация и номенклатура низкомолекулярных кремнийорганических соединений.

2. В основу наименований низкомолекулярных кремнийорганических соединений положены названия простейших (первых) соединений того или иного класса. Исходными веществами классификации приняты кремневодороды, а все остальные соединения рассматриваются как их производные.

Поступило
18.IX.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Kipping, M. Hunter, Proc. Chem. Soc. 21, 65 (1905).
2. Y. Martin, Proc. Chem. Soc. 29, 190 (1913).
3. A. Stock, Ber. 49, 103 (1916); 50, 169, 176 (1917).
4. R. Sauer, J. Chem. Educ. 21, 303 (1944); E. I. Yrane ACS official reports, Chem. Eng. News, 24 (1233).
5. А. П. Крешков, Кремнийорганические соединения в технике, Госстройиздат, М., 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

И. Н. НАЗАРОВ, Л. И. УХОВА и В. А. РУДЕНКО

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 150. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ XXVI. СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОНДЕНСИРОВАННОЕ ЯДРО 4-ПИПЕРИДОНА

Синтез 4-пиперидонов представляет значительный интерес в связи с тем, что они являются важными промежуточными соединениями для получения многих лекарственных веществ, обладающих высоким анальгетическим, спазмолитическим и анестетическим действием. Несколько лет назад в нашей лаборатории [1] был разработан новый простой метод синтеза 4-пиперидонов, исходя из винилаллилкетонов и аммиака или первичных аминов. Весь путь получения 4-пиперидонов по этому методу может быть иллюстрирован следующей схемой.

$$\begin{matrix}\diagdown \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ \diagup\end{matrix} + \begin{matrix}CH \\ ||| \\ C \\ | \\ CH \\ || \\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}OH \\ \diagdown | C \equiv \\ C \quad C \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH{=}CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C \equiv \\ C \quad C \\ || \quad | \\ CH \quad CH{=}CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CO \\ C \quad CH_2 \\ || \quad | \\ CH \quad CH{=}CH_2\end{matrix} \xrightarrow{RNH_2} \begin{matrix}CO \\ CH \quad CH_2 \\ | \quad | \\ CH \quad CH{-}CH_3 \\ \diagdown N \diagup \\ | \\ R\end{matrix}$$

4-Пиперидоны легко получаются также при действии аммиака и первичных аминов на соответствующие метоксикетоны, образующиеся в результате присоединения к винилаллилкетонам метанола:

$$\begin{matrix}CO \\ C \quad CH_2 \\ || \quad | \\ CH \quad CH{=}CH_2\end{matrix} \xrightarrow{CH_3OH} \begin{matrix}CO \\ C \quad CH_2 \\ || \quad | \\ CH \quad CH{-}CH_3 \\ \quad | \\ \quad OCH_3\end{matrix} \xrightarrow{RNH_2} \begin{matrix}CO \\ CH \quad CH_2 \\ | \quad | \\ CH \quad CH{-}CH_3 \\ \diagdown N \diagup \\ | \\ R\end{matrix}$$

На основе этих реакций были синтезированы многочисленные 4-пиперидоны с разнообразными алифатическими и ароматическими заместителями в пиперидиновом ядре. Было интересно проверить применимость данного метода для синтеза более сложных полициклических соединений, содержащих конденсированное ядро 4-пиперидона в том числе и с ангулярными метильными группами. С этой целью нами была изучена реакция аммиака и метиламина с различными аллил-Δ^1-цикленилкетонами и отвечающими им метоксикетонами.

Взаимодействием аллил-2-метил-Δ^1-циклогексенилкетона (I) [2] с аммиаком и метиламином были получены с выходом ~80% 2,9-диметил-4-кетодекагидрохинолин (II) и 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолин (III):

(II) (I) (III)

При взаимодействии β-метоксипропил-Δ^1-циклопентенилкетона (IV) [3] с аммиаком и метиламином получаются с выходом ~80% 2-метил-4-кетопергидро-1-пириндин (V) и 1,2-диметил-4-кетопергидро-1-пириндин (VI):

(V) (IV) (VI)

При взаимодействии аллил-2,4-диметил-Δ^1-циклопентенилкетона (VII) и отвечающего ему метоксикетона [4] с аммиаком и метиламином были получены с высоким выходом 2,6,7а-триметил-4-кетопергидро-1-пириндин (VIII) и 1,2,6,7а-тетраметил-4-кетопергидро-1-пириндин (IX):

(VIII) (VII) (IX)

Действием аммиака и метиламина на β-метоксипропил-2-окталилкетон (X) или (Xa), который получался из цис-β-декалона, были синтезированы 2-метил-4-кетопергидро-6,7-(или 7,8)-бензохинолин (XI) или (XIa) и 1,2-диметил-4-кетопергидро-6,7- (или 7,8)-бензохинолин (XII) или (XIIa):

(XI) (X) (XII)

(XIa) (Xa) (XIIa)

В свое время Хюккель и Фридрих [5] показали, что дегидратация цис-β-декалолов дает смесь Δ^1- и Δ^2-окталинов, причем их относительные количества колеблются в зависимости от дегидратирующих агентов.

Назаров и Бурмистрова [6] установили, что винилацетиленовый спирт, полученный при конденсации транс-β-декалона с винилацетиленом, также дает при дегидратации смесь обоих 2-винилэтинилокталинов почти в равных соотношениях:

$C\equiv C-CH=CH_2$ и $C\equiv C-CH=CH_2$

На основании этих данных можно было бы ожидать, что в нашем случае при дегидратации винилацетиленового спирта, полученного конденсацией цис-β-декалона с винилацетиленом, тоже получится смесь обоих цис-2-винилэтинилокталинов (Δ^1- и Δ^2-), которые при гидратации дадут смесь отвечающих им двух цис-аллил-2-окталилкетонов. Поэтому мы пытались выделить эти кетоны, чтобы с индивидуальными соединениями провести их циклизацию с аммиаком и метиламином. Однако разделить цис-аллил-2-окталилкетоны, как в случае транс-соединений, нам не удалось, так как они не кристаллизовались даже при охлаждении до —75°.

На основании того, что продукт циклизации метоксикетонов (X) или (Xa) с метиламином давал лишь один пикролонат с т. пл. 201—203°, можно предположить, что при этой циклизации образуется преимущественно один трициклический кетон (XII) или (XIIa), а второй либо совсем не образуется, либо присутствует в ничтожном количестве, что затрудняет его выделение.

Продукт циклизации метоксикетона (X) или (Xa) с аммиаком не давал кристаллических производных с пикриновой и пикролоновой кислотами даже при длительном стоянии. Ввиду того что положение двойной связи в метоксикетоне (X) или (Xa) доказано не было, мы приписываем полученному 1,2-диметил-4-кетопергидробензохинолину формулу (XII) или (XIIa), а 2-метил-4-кетопергидробензохинолину — формулу (XI) или (XIa).

N-Метилированные соединения (III), (VI), (IX) и (XII) или (XIIa) перед анализом предварительно очищались от примеси соответствующих иминов [7] нагреванием на водяной бане с разбавленной соляной кислотой и после обычной обработки выделялись в чистом виде.

С целью установления пространственного строения полученные 4-кетодекагидрохинолины (II), (III) и (XIII) подвергались действию метилата натрия в растворе метилового спирта при нагревании. Во всех случаях из реакции возвращалось исходное вещество, что было доказано смешанной пробой плавления пикратов, не давшей депрессии. По аналогии с α-декалонами [8] неспособность 4-кетодекагидрохинолинов (II), (III) и (XIII) к изомеризации под влиянием метилата натрия следует рассматривать как доказательство транс-конфигурации этих кетонов.

Следовательно, при циклизации аллил-Δ^1-циклогексенилкетонов с аммиаком и первичными аминами образующееся пиперидиновое ядро присоединяется к другому циклу в транс-положении, как это было показано в нашей лаборатории ранее на примере циклизации аллил-Δ^1-циклогексенилкетона при помощи сероводорода [9]:

$\xleftarrow{H_2S}$ CO, CH_2, $CH=CH_2$ $\xrightarrow{CH_3NH_2}$

(XIII)

Несомненно, что и 4-кетопергидробензохинолины (XI) и (XII) также имеют транс-строение в месте спайки ядра 4-пиперидона с декалином.

Транс-строение имеют, вероятно, и 4-кетопергидро-1-пириндины (V), (VI) и (IX), которые также не изменялись при нагревании с метилатом натрия, что доказывалось смешанной пробой плавления пикратов.

В заключение следует отметить, что синтез 4-пиперидонов из самых разнообразных винилаллилкетонов, аммиака и первичных аминов является наиболее общим и простым методом из всех существующих в настоящее время методов получения этих интересных и важных соединений. Он позволяет синтезировать 4-пиперидоны с различными заместителями в ядре, а также полициклические соединения, содержащие конденсированное ядро 4-пиперидона и ангулярные алкильные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2,9-Триметил-4-кетодекагидрохинолин (III)

Раствор 300 г аллил-2-метил-Δ^1-циклогексенилкетона (I) (т. кип. 126—128° при 11 мм; n_D^{18} 1,4885 [2]) и 420 г 33%-ного водного метиламина в 270 мл метилового спирта нагревался в металлической ампуле при 60—70° в течение 7 час. Ампула вскрыта, метиловый спирт и избыток метиламина отогнаны в слабом вакууме на водяной бане, остаток подкислен соляной кислотой (1 : 1) и нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Продукт реакции выделен твердой щелочью, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 254 г 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина (III) с т. кип. 110—115° при 4 мм; n_D^{19} 1,5020. С целью очистки от возможной примеси иминопроизводных [7] 20 г полученного соединения смешаны с 30 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 3) и нагреты 1 час на кипящей водяной бане. Раствор при охлаждении ледяной водой насыщен твердой щелочью, основание экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнано в вакууме. Получено 15,1 г чистого 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина в виде бесцветной подвижной жидкости с типичным аминным запахом с т. кип. 103—104° при 3 мм; n_D^{20} 1,5018; d_4^{20} 1,004; найдено *MR* 57,33; вычислено *MR* 57,17.

Найдено %: N 7,19; 7,33
$C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,12

Пикрат после перекристаллизации из водного спирта плавится при 195—196°.

Попытка изомеризации 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина

К 5,4 г 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина (т. кип. 103—104° при 3 мм; n_D^{20} 1,5018) прибавлен раствор 0,15 г металлического натрия в 65 мл метилового спирта. Раствор кипятился 5 час. с обратным холодильником, затем нейтрализован уксусной кислотой и метиловый спирт отогнан. Остаток растворен в 8 мл воды, раствор насыщен поташом, продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Получено 4 г исходного 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина с т. кип. 106—107° при 3 мм; n_D^{20} 1,4995. Пикрат его плавился при 194—195° и не дал депрессии с пикратом исходного вещества.

2,9-Диметил-4-кетодекагидрохинолин (II)

Раствор 30 г аллил-2-метил-Δ^1-циклогексенилкетона (т. кип. 126—128° при 11 мм; $n_D^{19,5}$ 1,4884 [2]) и 70 г 30%-ного водного аммиака в 120 мл

метилового спирта нагревался в металлической ампуле 6 час. при 70—75°. Метанол и избыток аммиака отогнаны в небольшом вакууме, остаток подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1) и нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Основание осторожно, при охлаждении ледяной водой, выделено твердой щелочью, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнано в вакууме. Получено 26 г 2,9-диметил-4-кетодекагидрохинолина (II) в виде бесцветной подвижной жидкости слабого аминного запаха с т. кип. 99—100° при 3 мм; n_D^{20} 1,5021; d_4^{20} 1,015; найдено *MR* 52,49; вычислено *MR* 52,21.

Найдено %: N 7,42; 7,29
$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: N 7,72

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 200—201°.

Попытка изомеризации 2,9-диметил-4-кетодекагидрохинолина

К 8 г основания (II) (т. кип. 99—100° при 3 мм; n_D^{20} 1,5021) прибавлен раствор 0,2 г металлического натрия в 65 мл метилового спирта. Раствор кипятился 5 час. После вышеописанной обработки и разгонки в вакууме выделено 7,3 г исходного 2,9-диметил-4-кетодекагидрохинолина с т. кип. 100—101° при 3 мм; n_D^{20} 1,4997. Пикрат его плавился при 199—200° и не дал депрессии с пикратом исходного вещества.

1,2-Диметил-4-кетопергидро-1-пириндин (VI)

Раствор 50 г β-метоксипропил-Δ^1-циклопентенилкетона (IV) (т. кип. 85—86° при 3 мм; n_D^{23} 1,4803 [3]) и 80 г 25%-ного водного метиламина в 60 мл метилового спирта нагревался в металлической ампуле 5 час. при 70°. Метиловый спирт и избыток метиламина отогнаны в слабом вакууме, остаток подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1) и нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Продукт реакции выделен твердой щелочью при охлаждении ледяной водой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 39 г 1,2-диметил-4-кетопергидро-1-пириндина (VI) с т. кип. 88—89° при 2 мм; n_D^{24} 1,4922.

После нагревания полученного соединения (39 г) с 7%-ной соляной кислотой (125 мл) при 70—80° в течение часа получено 35,4 г чистого 1,2-диметил-4-кетопергидро-1-пириндина (VI) с т. кип. 86—87° при 2 мм; n_D^{20} 1,4912; d_4^{20} 1,0104; найдено *MR* 47,94; вычислено *MR* 47,93.

Найдено %: N 8,48; 8,56
$C_{10}H_{17}ON$. Вычислено %: N 8,37

Пикрат после перекристаллизации из спирта плавится при 164,5—165°.

При попытке изомеризовать 1,2-диметил-4-кетопергидро-1-пириндин в растворе метилата натрия в метиловом спирте, как описано выше, выделено исходное вещество, что доказано плавлением смешанной пробы пикратов полученного и исходного оснований.

2-Метил-4-кетопергидро-1-пириндин (V)

Раствор 40 г β-метоксипропил-Δ^1-циклопентенилкетона (т. кип. 85—86° при 3 мм; n_D^{20} 1,4803 [3]) и 100 г 25%-ного водного аммиака в 75 мл метилового спирта нагревался в металлической ампуле 6 час. при 60°. Метиловый спирт и избыток аммиака отогнаны в небольшом вакууме, остаток подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1) и нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Основание выделено твердой щелочью при охлаждении ледяной водой, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнано в вакууме. Получено 27,2 г

2-метил-4-кетопергидро-1-пириндина (V) с т. кип. 85—86° при 1 мм; n_D^{20} 1,4982; d_4^{20} 1,0381; найдено *MR* 43,27; вычислено *MR* 42,97.

Найдено %: N 9,13; 8,98
$C_9H_{15}ON$. Вычислено %: N 9,14

Пикрат после перекристаллизации из спирта имеет т. пл. 161—162°.

При попытке изомеризовать 2-метил-4-кетопергидро-1-пириндин в растворе метилата натрия в метиловом спирте при нагревании в течение 4 час. выделено исходное основание, что доказано смешанной пробой плавления пикратов исходного и полученного соединений.

1,2,6,7а-Тетраметил-4-кетопергидро-1-пириндин (IX)

Раствор 25 г смеси аллил-2,4-диметил-Δ^1-циклопентенилкетона (VII) с отвечающим ему метоксикетоном (т. кип. 90—98° при 4 мм; $n_D^{22,5}$ 1,4795 [4]) и 45 г 25%-ного водного метиламина в 50 мл метилового спирта нагревался в металлической ампуле при 70° в течение 4 час. Метиловый спирт и избыток метиламина отогнаны в слабом вакууме, остаток подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1), нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Основание осторожно выделено твердой щелочью, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнано в вакууме. Получено 17 г 1,2,6,7а-тетраметил-4-кетопергидро-1-пириндина (IX) с т. кип. 94—97° при 4 мм; n_D^{20} 1,4915. Смолистый остаток 5,3 г.

После нагревания 17 г полученного основания (IX) с 45 г 7%-ной соляной кислоты при 70—80% в течение часа получено 12,9 г чистого основания (IX) с т. кип. 90—92° при 4 мм; n_D^{20} 1,4894; d_4^{20} 0,9800; найдено *MR* 57,46; вычислено *MR* 57,16.

Найдено %: N 7,01; 7,29
$C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,12

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 184—185°.

При попытке изомеризации 1,2,6,7а-тетраметил-4-кетопергидро-1-пириндина в растворе метилата натрия в метиловом спирте получено исходное основание, что доказано смешанной пробой плавления пикратов исходного и полученного оснований.

2,6,7а-Триметил-4-кетопергидро-1-пириндин (VIII)

Раствор 22 г смеси аллил-2,4-диметил-Δ^1-циклопентенилкетона (VII) с отвечающим ему метоксикетоном (т. кип. 90—98° при 4 мм; n_D^{22} 1,4705 [4]) и 45 г 25%-ного водного аммиака в 75 мл метилового спирта нагревался в металлической ампуле при 70° в течение 4 час. Метиловый спирт и избыток аммиака отогнаны в небольшом вакууме, остаток подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1), нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Основание осторожно выделено твердой щелочью, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнано в вакууме. Получено 15,6 г 2,6,7а-триметил-4-кетопергидро-1-пириндина (VIII) с т. кип. 85—86° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 0,9849; найдено *MR* 52,64; вычислено *MR* 52,21.

Найдено %: N 8,14; 7,94
$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: N 7,72

Пикрат выпадает из спиртового раствора после нескольких месяцев стояния и после перекристаллизации из спирта плавится при 164,5—165,5°,

Цис-2-винилэтинил-2-декалол

В круглодонную колбу помещено 180 г порошкообразного едкого кали, 1100 мл сухого эфира и при непрерывном перемешивании и охлаждении до —10° в течение 3 час. прибавлена смесь 315 г цис-β-декалона (т. кип. 113—114° при 14 мм; n_D^{20} 1,4910) и 200 г винилацетилена в растворе 250 мл сухого эфира. Реакционная смесь перемешивалась в течение 6 час. при охлаждении, а на следующий день была обработана водой (250 мл). Продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован 8%-ной соляной кислотой, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 280 г цис-2-винилэтинил-2-декалола с т. кип. 131—132° при 6 мм; n_D^{18} 1,5340. Транс-2-винилэтинил-2-декалол, полученный из транс-β-декалона, имеет т. кип. 116—118° при 4 мм; n_D^{20} 1,5228 [6].

Цис-2-винилэтинилокталин

Смесь 280 г цис-2-винилэтинил-2-декалола и 280 г 50%-ной серной кислоты энергично перемешивалась при 60° в течение 8 час. По окончании реакции углеводородный слой отделен, нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом натрия и разогнан в вакууме. Получено 160 г цис-2-винилэтинилокталина с т. кип. 100—102° при 2 мм; n_D^{20} 1,5485. Транс-2-винилэтинилокталин имеет т. кип. 100—102° при 3 мм; n_D^{20} 1,5482 [6].

β-Метоксипропил-2-окталилкетон (X) или (Xa)

Смесь 165 г цис-2-винилэтинилокталина, 3,5 г концентрированной серной кислоты, 50 г сернокислой ртути (вносилась в 3 приема) и 1230 г 95%-ного метилового спирта перемешивалась при 60° в течение 7 час. Метиловый спирт отогнан в вакууме, продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 160,7 г β-метоксипропил-2-окталилкетона (X) или (Xa) с т. кип. 150—154° при 7 мм; n_D^{20} 1,5120.

Аллил-2-окталилкетон

30 г бициклического метоксикетона (X) или (Xa) и 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты нагревались 20 мин. в вакууме (130°, 100 мм). В результате перегонки получено 20 г аллил-2-окталилкетона с т. кип. 133—135° при 3 мм; $n_D^{20,5}$ 1,5220. Аллил-2-окталилкетон, полученный из транс-β-декалона, имеет т. кип. 133,5—135° при 4,5 мм; n_D^{20} 1,5234 [6]. Продукт при длительном охлаждении до —75° не кристаллизовался.

1,2-Диметил-4-кетопергидро-6,7-(или 7,8)-бензохинолин (XII) или (XIIa)

Раствор 50 г β-метоксипропил-2-окталилкетона (X) или (Xa) (т. кип. 150—155° при 7 мм; n_D^{20} 1,5120) и 60,8 г 25%-ного водного метиламина в 150 мл метилового спирта нагревался в металлической ампуле при 70° в течение 6 час. Метиловый спирт и избыток метиламина отогнаны в слабом вакууме, остаток подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1), нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Продукт реакции выделен твердой щелочью, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получено 25,3 г 1,2-диметил-4-кетопергидро-6,7-(или 7,8)-бензохинолина (XII) или (XIIa) с т. кип. 145—152° при 3 мм; n_D^{19} 1,5221, и смолистый остаток 5,1 г.

После нагревания полученного вещества (25 г) с 7%-ной соляной кислотой (60 мл) при 80° в течение часа получено 20,6 г чистого основания с т. кип. 142—143° при 3 мм; n_D^{20} 1,5210, d_4^{20} 1,0317; найдено *MR* 69,44; вычислено *MR* 68,82.

Найдено %: N 5,56; 5,61
$C_{15}H_{25}ON$. Вычислено %: N 5,95

Пикрат выпадает в виде масла. Пикролонат, перекристаллизованный из водного спирта, плавится при 201—203° с разложением. При перегонке нейтральных продуктов выделено 13 г исходного метоксикетона с т. кип. 136—138° при 4 мм; n_D^{20} 1,5110.

2-Метил-4-кетопергидро-6,7- (или 7,8)-бензохинолин (XI) или (XIa)

Раствор 20 г β-метоксипропил-2-окталилкетона (X) или (Xa) (т. кип. 150—154° при 7 мм; n_D^{20} 1,5120) и 44 г 25%-ного водного аммиака в метиловом спирте нагревался в металлической ампуле при 70° в течение 5 час. Метиловый спирт и аммиак удалены, остаток обработан разбавленной соляной кислотой (1 : 1), нейтральные вещества экстрагированы эфиром. Основание выделено щелочью, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнано в вакууме. Получено 9,6 г 2-метил-4-кетопергидро-6,7-(или 7,8)-бензохинолина (XI) или (XIa) в виде вязкой бесцветной жидкости с типичным аминным запахом: т. кип. 140—142° при 2 мм; n_D^{20} 1,5196; d_4^{20} 1,0435, найдено *MR* 64,38; вычислено *MR* 63,86.

Найдено %: N 6,47; 6,38
$C_{14}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,32

Пикрат из спиртового раствора не выпадает даже после 4-месячного стояния. При разгонке нейтральных продуктов выделено 4,7 г исходного метоксикетона с т. кип. 135—138° при 3 мм; n_D^{20} 1,5110.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд полициклических соединений, содержащих ядро 4-пиперидона, конденсированное с циклогексаном, циклопентаном и декалином. Некоторые из полученных соединений содержат ангулярные метильные группы.

2. Показано, что разработанный в нашей лаборатории метод синтеза 4-пиперидонов на основе винилаллилкетонов и аммиака или первичных аминов позволяет получать самые разнообразные полициклические соединения с конденсированным ядром 4-пиперидона.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 610 (1948).
2. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, ЖОХ 20, 2009 (1950).
3. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 51 (1947).
4. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ 20, 2021 (1950).
5. W. Hückel, H. Friedrich, Ann. 451, 147, 451 (1927).
6. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 353, (1947).
7. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, ЖОХ 22, 623 (1952).
8. W. Hückel, Ann. 441, 1 (1925).
9. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич, ЖОХ 19, 2148 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

И. Н. НАЗАРОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 152. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ XXVIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРО-γ-ТИОПИРОНОВ

В одном из предыдущих сообщений [1] нами был описан ряд кислот тиопиранового ряда, синтезированных с целью испытания их физиологической активности. Представляло также интерес получить оксимы, семикарбазоны и тиосемикарбазоны тетрагидро-γ-тиопиронов и отвечающих им сульфонов, так как некоторые тиосемикарбазоны обладают, как известно, антитуберкулезным действием [2, 3].

При взаимодействии описанных нами ранее [4] транс-2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (I) и отвечающего ему сульфона (II) с солянокислым гидроксиламином, в присутствии ацетата натрия, были получены с хорошими выходами отвечающие им оксимы (III) и (IV)

O, CH_3, CH_3, S — (I); O, CH_3, CH_3, SO_2 — (II); NOH, CH_3, CH_3, S — (III); NOH, CH_3, CH_3, SO_2 — (IV)

В результате восстановления оксима (III) возможно образование двух геометрических изомеров соответствующего амина (V) и (VI):

NH_2, CH_3, CH_3, S — (V) ← NOH, CH_3, CH_3, S — (III) → NH_2, CH_3, CH_3, S — (VI)

Известно, что оксимы циклогексанового и пиперидинового рядов [5] при восстановлении в щелочной среде образуют амины транс-строения, а при восстановлении в кислой среде цис-строения. В результате восстановления оксима (III) действием металлического натрия в абсолютном спирте получен 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-амин (VI) с выходом 55% от теории, который по аналогии с соединениями циклогексанового и пиперидинового рядов должен иметь транс-строение.

При пропускании в спиртовой раствор амина (VI) сухого хлористого водорода образуется хлоргидрат амина (VII), а при пропускании углекислого газа получается соответствующий карбонат. В результате взаимодействия с уксусным ангидридом амин (VI) дает ацетильное производное

(VIII), а при взаимодействии с хлористым бензоилом в пиридине дает бензоильное производное (IX):

NH_2HCl — CH_3 — CH_3 — S (VII)

$NHCOCH_3$ — CH_3 — CH_3 — S (VIII)

$NHCOC_6H_5$ — CH_3 — CH_3 — S (IX)

При окислении хлоргидрата амина (VII) 30%-ным раствором перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте был получен соответствующий сульфон (X), при окислении же 17%-ной перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте образуется соответствующий сульфоксид (XI). В результате взаимодействия бензоильного производного (IX) с 30%-ным раствором пергидрола в ледяной уксусной кислоте получен сульфон (XII):

NH_2HCl — CH_3 — CH_3 — SO_2 (X)

NH_2HCl — CH_3 — CH_3 — SO (XI)

$NHCOC_6H_5$ — CH_3 — CH_3 — SO_2 (XII)

Попытки восстановить оксим (III) в нейтральной или кислой среде с целью получения второго возможного пространственного изомера амина (V) не дали положительных результатов. Каталитическое гидрирование оксима (III) осуществить не удалось ни в растворе диоксана в присутствии Pd на углекислом кальции, ни в абсолютном спирте, насыщенном хлористым водородом, в присутствии Pd на угле. В результате восстановления оксима (III) при помощи цинка в спиртовом растворе, насыщенном хлористым водородом, и при помощи амальгамы натрия в растворе уксусной кислоты получены лишь следы амина (VI).

Как известно, первичные амины циклогексанового ряда получаются с хорошим выходом при каталитическом гидрировании циклогексанонов в присутствии аммиака. В качестве катализатора при этом применяется коллоидальная платина [6] или никель Ренея [7]. В некоторых случаях для алифатических кетонов эта реакция осуществлялась в спиртовом растворе аммиака действием металлического натрия [8].

Вышеописанный метод был испытан нами для получения аминов тиопиранового ряда. При действии металлического натрия на тиопирон (I) в спиртовом растворе аммиака был выделен амин (VI) в виде хлоргидрата с выходом 14% от теории:

O — CH_3 — CH_3 — S (I) $\xrightarrow[C_2H_5OH,Na]{NH_3}$ NH_2 — CH_3 — CH_3 — S (VI)

При попытке гидрирования сульфона (II) в спиртовом растворе аммиака при нормальном давлении, в присутствии никеля Ренея, получен обратно исходный сульфон и гидрирование в этих условиях не прошло.

Таким образом как в результате восстановления оксима (III), так и восстановления тиопирона (I) в растворе аммиака, нам удалось выделить лишь один пространственный изомер амина (VI).

Как известно, бекмановская перегруппировка кетоксимов в замещенные амиды кислот широко изучена в алифатическом, ароматическом и гетероциклическом рядах под влиянием самых различных реагентов [9]. Перегруппировка оксимов циклогексанового ряда осуществляется действием серной кислоты, пятиокиси фосфора или бензолсульфохлорида [10] и нашла практическое применение для синтеза искусственного волокна.

Однако перегруппировка оксима тиопиранового ряда оставалась до настоящего времени неизученной. Как и для оксимов циклогексанового ряда в этом случае возможно образование лактамов двух тиоаминокислот согласно следующей схеме:

```
                                    NOH
        NHCO                        ‖                      CONH
       /    \                CH3 —/  \                    /    \
  CH3CH      CH2                 |    |                CH3CH     CH2
    |         |      <——         |    |···CH3   ——>     |         |
   CH2      CHCH3                 \  /                 CH2      CHCH3
      \    /                       S                      \    /
        S                                                   S
     (XIII)                        (I)                    (XIV)
```

При нагревании оксима (I) с 70%-ной серной кислотой был выделен лишь один лактам (XIII) или (XIV). Применение 50%-ной серной кислоты приводит к гидролизу оксима, а применение более концентрированной кислоты (80—92%) снижает выход лактама.

В присутствии *p*-толуолсульфохлорида как в растворе пиридина, так и 20%-ного раствора едкого кали перегруппировка оксима (I) не идет. Точно так же не удалось осуществить перегруппировку под влиянием пятихлористого фосфора, хлористого ацетила в растворе уксусного ангидрида и хлористого водорода в уксусной кислоте.

При окислении лактама (XIII) или (XIV) пергидролом в ледяной уксусной кислоте получен соответствующий ему сульфон (XV) или (XVI).

```
        NHCO                      CONH
       /    \                    /    \
  CH3CH      CH2            CH3CH      CH2
    |         |               |         |
   CH2      CHCH3            CH2      CHCH3
      \    /                    \    /
       SO2                       SO2
      (XV)                      (XVI)
```

Лактам (XIII) или (XIV) был подвергнут гидролитическому расщеплению кипячением с соляной кислотой и из полученного хлоргидрата действием окиси серебра и затем сероводорода выделена кислота (XVII) или (XVIII):

```
      NH2   COOH              COOH  NH2
       |     |                 |     |
   CH3CH    CH2            CH3CH    CH2
       |     |                 |     |
     CH2   CHCH3             CH2   CHCH3
        \  /                    \  /
         S                       S
      (XVII)                  (XVIII)
```

В связи с изысканием новых медицинских препаратов представляло интерес синтезировать и испытать на антитуберкулезную активность тиосемикарбазоны (XIX) и (XX), а также семикарбазон (XXI). Указанные соединения были получены обычным методом из соответствующих кетонов:

$NNHCSNH_2$ CH_3 CH_3 S (XIX)

$NNHCSNH_2$ CH_3 CH_3 SO_2 (XX)

$NNHCONH_2$ CH_3 CH_3 SO_2 (XXI)

Соединения (III), (IV), (VII), (X), (XII), (XIX), (XX) и (XXI) были испытаны на антибактериальное действие и оказались мало активными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного продукта брался транс-изомер 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (I) с т. пл. 71° и отвечающий ему сульфон (II) с т. пл. 138° [4].

Оксим 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (III). Смесь растворов 20 г тиопирона (I) в 20 мл спирта, 14 г солянокислого гидроксиламина и 17 г ацетата натрия в 40 мл воды нагревалась при 100° в течение 6 час. Выделившиеся при охлаждении кристаллы отделены, промыты водой и перекристаллизованы из спирта. Получено 18,1 г оксима (III) в виде бесцветных игл с т. пл. 131—132°.

Найдено %: C 52,82; 52,63; H 8,23; 8,28; S 20,13; 20,14
$C_7H_{13}ONS$. Вычислено %: C 52,77; H 8,22; S 20,12

Оксим двуокиси 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (IV). Смесь растворов 10 г сульфона (II) в 20 мл спирта, 3,9 г солянокислого гидроксиламина и 4,5 г ацетата натрия в 20 мл воды нагревалась при 100° в течение 6 час. Выделившиеся на следующий день кристаллы были отделены и перекристаллизованы из спирта. Получено 7,15 г оксима (IV) в виде бесцветных игл с т. пл. 194—195°.

Найдено %: C 44,15; 43,96; H 6,81; 6,99; S 16,53; 16,98
$C_7H_{13}O_3NS$. Вычислено %: C 43,94; H 6,85; S 16,76

2,5-Диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-амин (VI). К нагретому до 40° раствору 5,8 г оксима (III) в 80 мл абсолютного спирта при постоянном размешивании добавлено небольшими кусочками в течение 45 мин. 14 г натрия. Охлажденный раствор разбавлен водой (80 мл) и тщательно экстрагирован эфиром (100 мл). Эфирный раствор встряхивался 3 раза с 10%-ной серной кислотой (всего 75 мл). Кислый водный раствор упарен до объема 25 мл и подщелочен 20%-ным раствором едкого натра. Свободное основание тщательно экстрагировано эфиром и высушено поташом. Эфир осторожно отогнан из колбы с длинным елочным дефлегматором, а остаток перегнан в токе азота. Получено 2,9 г 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-амина (VI) с т. кип. 213°, который застывал в бесцветные кристаллы с т. пл. 37—40°.

Найдено %: C 57,55; 57,53; H 10,54; 10,66
$C_7H_{15}NS$. Вычислено %: C 57,85; H 10,40

Амин (VI) хорошо растворим в большинстве органических растворителей и воде, легко поглощает углекислоту из воздуха, образуя карбонат с т. пл. 104—114°. Последний устойчив при хранении, а при нагревании разлагается с выделением исходного амина. При пропускании в спиртовый раствор амина (VI) сухого хлористого водорода и высаживании

сухим эфиром получен хлоргидрат (VII) в виде тонких игл с т. пл. 256—257°. Хлоргидрат устойчив на воздухе и хорошо растворим в воде.

Найдено %: Cl 20,08; 19,80
$C_7H_{15}NSCl$. Вычислено %: Cl 19,51

0,2 г амина (VI) и 0,5 г уксусного ангидрида оставлены в закрытой колбочке на 24 часа. Образовавшиеся кристаллы ацетильного производного (VIII) после перекристаллизации из бензола плавились при 190—191°.

Найдено %: N 7,63; 7,59
$C_9H_{17}ONS$. Вычислено %: N 7,51

5 г карбоната амина (VI) растворены при нагревании в 40 мл сухого пиридина. К охлажденному раствору добавлено 10 г свежеперегнанного хлористого бензоила. При этом наблюдалось разогревание и тотчас же выпал обильный кристаллический осадок. Кристаллы отфильтрованы, промыты слабым раствором соды и перекристаллизованы из бензола. Получено 4 г бесцветных кристаллов бензоильного производного (IX) с т. пл. 182—183°.

Найдено %: N 5,95; 6,08
$C_{14}H_{19}ONS$. Вычислено %: N 5,69

Окисление хлоргидрата 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-амина (VII) пергидролом. а) К раствору 0,2 г хлоргидрата амина (VII) в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавлено 2,8 мл 30%-ного пергидрола. Через 3 дня бóльшая часть уксусной кислоты отогнана в вакууме. Выпавший осадок отфильтрован (0,25 г) и промыт эфиром. Полученный хлоргидрат аминосульфона (X) очищался растворением в спирте и высаживанием эфиром, после чего он плавился при 285—286° (с разложением):

Найдено %: N 6,71; 6,68
$C_7H_{16}O_2NSCl$. Вычислено %: N 6,58

б) К раствору 0,5 г хлоргидрата амина (VII) в 75 мл ледяной уксусной кислоты добавлено 7 мл 17%-ного раствора пергидрола. Через 4 дня большая часть уксусной кислоты отогнана в вакууме. Выделившийся хлоргидрат аминосульфоксида (XI) в количестве 0,5 г отфильтрован и после перекристаллизации из спирта плавился при 330°:

Найдено %: N 7,24; 7,22
$C_7H_{16}ONSCl$. Вычислено %: N 7,07

Окисление бензоильного производного амина (IX) пергидролом. К раствору 2 г бензоильного производного (IX) в 40 мл ледяной уксусной кислоты добавлено 4 мл 17%-ного раствора пергидрола. Через 3 дня уксусная кислота отогнана в вакууме, остаток при разбавлении водой закристаллизовался. Получено 2 г сульфона (XII), который после перекристаллизации из спирта плавился при 286—287°:

Найдено %: N 5,30; 5,45
$C_{14}H_{14}O_3NS$. Вычислено %: N 5,00

Действие спиртового раствора аммиака и металлического натрия на тиопирон (I). К раствору 5 г тиопирона (I) в 25 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном спирте постепенно при размешивании добавлено 6,5 г металлического натрия и 35 мл абсолютного спирта. После полного растворения натрия к реакционной массе добавлено 50 мл воды и продукт экстрагирован эфиром (100 мл). Эфирный раствор встряхивался с 10%-ной соляной кислотой (100 мл). Кислый раствор упарен досуха, полученные соли высушены в вакуум-эксикаторе и перекристаллизованы растворением в абсолютном спирте и высаживанием эфиром. Получено 0,9 г (14% от теории) хлоргидрата амина (VII) с т. пл. 256—257°. Смешанная проба с описанным выше образцом депрессии температуры пла-

вления не дала. Кроме того, выделено обратно 2,5 г исходного тиопирона (I) с т. пл. 70—71°.

Перегруппировка оксима (III) под действием серной кислоты. 5,8 г оксима (III) и 9 мл 70%-ной серной кислоты нагреты в фарфоровом стакане до вскипания. Реакционная масса охлаждена и вылита медленно, при охлаждении ледяной водой, в 45 мл 20%-ного водного раствора едкого кали. Продукт экстрагирован хлороформом. Растворитель отогнан и остаток перекристаллизован из воды с животным углем. Получено 3,7 г кристаллов лактама (XIII) или (XIV) с т. пл. 139—142°. После трех перекристаллизаций из воды выделено 1,8 г чистого вещества, плавящегося при 149—150°:

Найдено %: C 52,90; 53,05; H 8,44; 8,43; S 20,07; 19,92
$C_7H_{13}ONS$. Вычислено %: C 52,77; H 8,22; S 20,12

Окисление лактама (XIII) или (XIV) пергидролом. К раствору 0,9 г лактама (XIII) или (XIV) в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавлено 1,4 мл 28%-ного раствора перекиси водорода. Через три дня уксусная кислота отогнана в вакууме и остаток перекристаллизован из спирта. Получен 1 г сульфона (XV) или (XVI) в виде бесцветных игл с т. пл. 221°:

Найдено %: C 44,04; 44,12; H 6,87; 7,09; S 16,98; 16,85
$C_7H_{13}O_3NS$. Вычислено %: C 43,95; H 6,85; S 16,77

Гидролиз лактама (XIII) или (XIV). Раствор 0,5 г лактама (XIII) или (XIV) в 2 мл 10%-ной соляной кислоты нагревался при 80° в течение часа. Раствор упарен в вакууме, к остатку добавлено 2 мл воды и раствор вновь упарен. К остатку добавлено 2 мл воды и 1 г окиси серебра. Выпавшее хлористое серебро отфильтровано, промыто водой и промывные воды обработаны сероводородом. Выделившееся сернистое серебро отфильтровано, тщательно промыто водой, а фильтрат и промывные воды упарены в вакууме. Образовавшийся стекловидный осадок растворен в спирте и высажен эфиром. Получено 0,4 г тиоаминокислоты (XVII) или (XVIII) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 183—184°:

Найдено: *M* 185,2
$C_7H_{15}O_2NS$. Вычислено: *M* 177,33

Найдено %: C 45,91; 46,16; H 8,38; 8,51; S 17,94; 18,03
$C_7H_{15}O_2NS$. Вычислено %: C 47,42; H 8,53; S 18,09

Тиосемикарбазон 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (XIX). 0,9 г тиосемикарбазида растворены при нагревании на водяной бане в 30 мл воды и 2 мл ледяной уксусной кислоты. К теплому раствору тиосемикарбазида прилито 1,4 г тиопирона (I), растворенного в 25 мл абсолютного спирта. Выпавший тотчас осадок тиосемикарбазона (XIX) после перекристаллизации из спирта плавился при 162—163°:

Найдено %: N 19,30; 19,39
$C_8H_{15}N_3S_2$. Вычислено %: N 19,41

Тиосемикарбазон двуокиси 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (XX). 0,9 г тиосемикарбазида растворены при нагревании на водяной бане в 30 мл воды и 2 мл ледяной уксусной кислоты. Слегка охлажденный раствор вылит в раствор 1,7 г сульфона (II) в 25 мл абсолютного спирта. Жидкость нагревалась на водяной бане 15 мин. Тиосемикарбазон (XX) плавится при 241° (из воды).

Найдено %: N 16,67; 16,58
$C_8H_{15}O_2N_3S_2$. Вычислено %: N 16,92

Семикарбазон двуокиси 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (XXI). Семикарбазон (XXI) получен из сульфона (II) обычным методом в виде бесцветных игл с т. пл. 217—218° (из воды):

Найдено %: N 18,54; 18,40
$C_8H_{15}O_3N_3S$. Вычислено %: N 18,10

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (I) и отвечающего ему сульфона (II) с солянокислым гидроксиламином в растворе спирта получены соответствующие оксимы (III) и (IV).

2. В результате восстановления оксима (III) натрием в абсолютном спирте получен 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-амин, который по аналогии с соединениями циклогексанового и пиперидинового рядов должен иметь транс-строение (VI). Второй возможный пространственный изомер амина (V) восстановлением оксима (III) в кислой среде получить не удалось.

3. При действии металлического натрия и спиртового раствора аммиака на тиопирон (I) получен тот же амин (VI) с выходом в 14%.

4. Получены хлоргидрат тиопиранового амина (VII), ацетильное производное (VIII) и бензоильное производное (IX), а также хлоргидрат аминосульфона (X), бензоильное производное аминосульфона (XII) и хлоргидрат аминосульфоксида (XI).

5. Показано, что оксим тетрагидротиопиранового ряда (III) при нагревании с серной кислотой способен перегруппировываться в лактам (XIII) или (XIV), который при гидролитическом расщеплении дает тиоаминокислоту (XVII) или (XVIII).

6. Получены тиосемикарбазоны 2,5-диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (XIX) и соответствующего ему сульфона (XX), а также семикарбазон двуокиси 2,5 диметилтетрагидро-1-тиопиран-4-она (XXI).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, ЖОХ **22**, 835 (1952).
2. P. Sah, T. Danniels, Rec. **69**, 1545 (1950).
3. J. Bernstein, H. Jale, K. Losee, M. Holsing, J. Martins, J. Am. Chem. Soc. **73**, 906 (1951).
4. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич, ЖОХ **19**, 2148 (1949).
5. A. Skita, Ber. **40**, 4167 (1907); **53**, 1792, (1920); **56**, 2234 (1922); R. Cornubert, P. Anziani, R. André, M. De Demo, R. Joly, P. Robinet, Bull. Soc. Chim. **12**, 367 (1945); M. Claudon, Bull. Soc. Chim. 627 (1950); C. Harries Ann. **294**, 352, 364 (1897).
6. A. Skita, F. Keil, Ber. **61**, 1452, 1682 (1928).
7. G. Mignonic, C. r. **172**, 223 (1921); R. Cantarel, C. r. **210**, 403 (1940).
8. K. Loffler, Ber. **43**, 2031 (1910).
9. П. Л. Кнунянц, Б. П. Фабричный, Усп. хим. **18**, 634 (1949).
10. O. Wallach, Ann. **309**, 2 (1899); **312**, 171 (1900); I. Huldebrand, M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc. 58, 650 (1936); H. J. Ungnade, D. McLaren, J. Org. Chem. **10**, 29 (1945). З. Роговин, А. Стрепихеев, А. Прокофьева, ЖОХ **17**, 1321 (1947); C. A. **41**, 2433 (1947); **40**, 901 (1946); **39**, 309 (1945); 38, 2663 (1943); 38, 4619 (1944); 38, 5225 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

В. М. РОДИОНОВ и В. В. КИСЕЛЕВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИИ ГОФМАНА

СООБЩЕНИЕ 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИДОВ N-АЦИЛИРОВАННЫХ β-ПИПЕРОНИЛ-β-АЛАНИНОВ СО ЩЕЛОЧНЫМИ ГИПОБРОМИТАМИ*

В предыдущих работах [1, 2] нам удалось показать, что действие щелочного раствора гипобромита на амиды N-ацилированных β-фенил-β-аланинов происходит по следующей схеме:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-NHCOR' \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CH_2-CONH_2 \end{array} \xrightarrow{KOBr} \left[\begin{array}{l} C_6H_5-CH-NHCOR' \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CH_2-N=C=O \end{array}\right] \to$$

$$\to \begin{array}{l} C_6H_5-CH-N-COR' \\ \qquad\;\; | \qquad\quad \rangle CO \\ \qquad\;\; CH_2-NH \end{array} \xrightarrow{KOH} \begin{array}{l} C_6H_5-CH-NH \\ \qquad\;\; | \qquad\quad \rangle CO \\ \qquad\;\; CH_2-NH \end{array} \to$$

$$\qquad\qquad (I) \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (II)$$

$$\to \left[\begin{array}{l} C_6H_5-CH-NH \\ \qquad\;\; | \qquad\quad \rangle CO \\ \qquad\;\; CO-NH \end{array} \xrightarrow{KOBr} C_6H_5CONHCONH_2 \right] \to$$

$$\qquad\qquad (III) \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (IV)$$

$$\to \begin{array}{c} C_6H_5-C=N \\ |\qquad\;\; | \\ O \qquad NH \\ \diagdown\;\diagup \\ CO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} C_6H_5-C=N \\ |\qquad\;\; | \\ O \qquad N \\ \diagdown\;// \\ C \\ | \\ OH \end{array} (V)$$

$$\downarrow$$

$$R-COOH$$

$$(VI)$$

Вещества: (I) 1-N-ацил-5-фенилглиоксалидон, (II) 5-фенилглиоксалидон, (V) 5-фенил-1,3-4-оксадиазол-2(3H)-он, (VI) бензойная кислота были выделены из реакционной смеси, а возможность образования веществ (III) и (IV) (5-фенилгидантоин и ацилмочевина) доказана косвенным путем. Синтетически приготовленные фенилгидантоин и бензоилмочевина давали в условиях гофмановской реакции фенилоксадиазолон и бензойную кислоту. Приведенная схема является частью общей схемы реакции действия гипобромита на амиды N-ацилированных β-аминокислот, данной Родионовым и Зворыкиной [3, 4], где показано, что при этой реакции устанавливается различие в дальнейшем ходе процесса: 5-алкилглиоксалидоны окисляются в гидантоиновые производные и далее через α-уреидокислоты переходят в α-аминокислоты; из реакционной массы не удается выделить алкилоксадиазолона; 5-фенилглиоксалидон через невыделяемые фенилгидантоин и бензоилмочевину ведет к образованию 5 фенилоксадиазолона и бензойной кислоты. Из щелочной среды не были выделены ни α-уреидо-, ни α-аминокислота.

С целью подтверждения данной схемы на другом представителе β-аминокислот ароматического ряда было проведено исследование с амидами трех

* Сообщение IV, смотрите нашу работу в этом журнале за 1951 г., стр. 57.

ацильных производных (бензоильного, ацетильного и карбометокси) β-пиперонил-β-аланина и было установлено, что и здесь реакция идет по вышеуказанной схеме и во всех трех случаях были выделены 5-пиперонилглиоксалидон (т. пл. 212—213°), 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-он (т. пл. 242—243°) и пипернониловая кислота, а для бензоильного производного β-пиперонил-β-аланина также еще и 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидон (т. пл. 255—256°). Последний не давал понижения температуры плавления смешанной пробы с 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидоном (т. пл. 241°), полученным Родионовым и Безингер [5] при проведении реакции Курциуса с β-пиперонил-β-аланином.

Реакция проводилась в условиях, применявшихся нами ранее при работе с β-фенил-β-аланином (на 1 мол. амида 8 мол. щелочи в виде 13%-ного раствора и 2 мол. брома; нагревание до 80°), а также в несколько более мягких условиях, применявшихся Родионовым и Зворыкиной в работе с β-аминопеларгоновой кислотой (на 1 мол. амида 7,6 мол. щелочи и 2 мол. брома; нагревание только до 65°). В последнем случае легче было выделить 1-N-бензоил-5-пиперонилглиюоксалидон и труднее пиперониловую кислоту.

С амидом N-карбометокси-β-пиперонил-β-аланина были выделены 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-он и пиперониловая кислота, а с амидом N-ацетил-β-пиперонил-β-аланина еще и бромсодержащее вещество элементарного состава $C_{12}H_{13}O_4N_2Br$ с т. пл. 265—266°. Строение этого соединения пока не установлено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Пиперонил-β-аланин получался по способу Родионова [6] с выходом 40%, по Джонсону [7] — 50% и по методу Джонсона, измененному Родионовым и Кравченко [8], с выходом 60%. N-бензоил-β-пиперонил-β-аланин (т. пл. 196—197°) был получен обычным путем, как это уже описано в работе Безингер [5].

N-Ацетил-β-пиперонил-β-аланин. К 5 г β-пиперонил-β-аланина в 40 мл 10%-ного раствора едкого кали прибавлено при постоянном механическом перемешивании по каплям в течение 45 мин. при 17—25° 4,1 г (3,85 мл) уксусного ангидрида. К концу реакции было добавлено еще 1,5 мл 40%-ной щелочи (до щелочной реакции). Размешивание продолжалось еще 2 часа и раствор был медленно подкислен разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Выпавший осадок отфильтрован, промыт холодной водой и высушен. Вес 6 г, т. пл. 184—186° (выход количественный), после перекристаллизации из горячей воды с углем т. пл. 189—190°.

Найдено %: N 5,65; 5,65
$C_{12}H_{13}O_5N$. Вычислено %: N 5,58

N-карбометокси-β-пиперонил-β-аланин. К раствору 5 г β-пиперонил-β-аланина в 10%-ном растворе едкого кали (4 г сухого KOH) по каплям при —2° — +2° и механическом размешивании прибавляют 2,1 мл метилового эфира хлоругольной кислоты (10%-ный избыток). Размешивание продолжают еще 1 час, затем раствор подкисляют соляной кислотой (1 : 1). Выпавший маслянистый осадок за ночь закристаллизовывается. Выход N-карбометокси-β-пиперонил-β-аланина с т. пл. 134—136° 3,9 г (~61% от теории); после перекристаллизации из спирта т. пл. 137—138°

Найдено %: N 5,25; 5,13
$C_{12}H_{13}O_6N$. Вычислено %: N 5,24

Амид N-бензоил-β-пиперонил-β-аланина. 30 г N-бензоил-β-пиперонил-β-аланина и 13,6 мл хлористого тионила (двухкратное количество) нагревают на водяной бане при 40° в течение 4 час. К образующемуся маслу добавляют абсолютный эфир и нагревание продолжают еще полтора часа.

Застывшую массу несколько раз промывают абсолютным эфиром, сливая его с осадка; при потирании стеклянной палочкой вся масса под эфиром закристаллизовывается; ее взбалтывают с новой порцией эфира и полученную взвесь насыщают сухим аммиаком (промывные порции эфира насыщают отдельно). Полученный осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают на воздухе, после чего 4 раза промывают щелочью и водой и высушивают. Из щелочного раствора при подкислении выделяется 0,2 г исходного N-бензоильного производного β-пиперонил-β-аланина. Вес осадка амида 25,5 г; т. пл. 262—263°; после перекристаллизации из спирта т. пл. 267-268°. Амид не растворим в горячей воде и очень трудно — в горячем спирте.

Найдено %: N 9,16; 9,31
$C_{17}H_{16}O_4N_2$. Вычислено %: N 8,97

Из эфирного раствора от промывки реакционной массы было получено еще 1,5 г амида. Общий выход амида 27 г (90% от теории).

Амид N-ацетил-β-пиперонил-β-аланина. 20 г N-ацетил-β-пиперонил-β-аланина и 17 мл хлористого тионила (трехкратное количество от теории) нагревают при 40° 2 часа. Так как полученное масло не растворяется ни в абсолютном спирте, ни в абсолютном бензоле, то его декантируют несколько раз абсолютным эфиром. Затвердевающее при этом масло быстро растирают в ступке, взбалтывают с эфиром и насыщают аммиаком при частом встряхивании (эфир от промывки масла насыщают аммиаком отдельно). Осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе, промывают щелочью и водой. Получают 14,8 г амида с т. пл. 200—201°; из щелочного раствора при подкислении выделяются 3,2 г исходного N-ацетил-β-пиперонил-β-аланина. Выход неперекристаллизованного амида — 88%. Амид растворим в горячей воде и горячем спирте. После двух перекристаллизаций из горячей воды температура плавления амида 213—214°.

Найдено %: N 11,20; 11,26
$C_{12}H_{14}O_4N_2$. Вычислено %: N 11,20

Амид N-карбометокси-β-пиперонил-β-аланина. 20 г N-карбометокси-β-пиперонил-β-аланина нагревают с 10 мл хлористого тионила (двойное количество) при 40° в течение 2 час. От полученного темного масла избыток хлористого тионила отгоняют в вакууме; к маслянистому остатку прибавляют абсолютный эфир. Закристаллизовавшуюся массу, взвешенную в эфире, при частом встряхивании и охлаждении насыщают сухим аммиаком. Осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе, промывают 3 раза щелочью и водой. Выход неперекристаллизованного продукта с т. пл. 212—216° 16 г (~80% от теории). Полученный амид трудно растворим в горячей воде и в горячем спирте. Выход амида, перекристаллизованного из спирта, 70%; т. пл. 225—226°.

Найдено %: N 10,48; 10,62
$C_{12}H_{14}O_5N_2$. Вычислено %: N 10,53

При применении теоретического количества хлористого тионила выход амида снижается.

Реакция Гофмана с амидом N-бензоил-β-пиперонил-β-аланина (на 1 мол. амида 7,6 мол. KOH, 2 мол. брома, нагревание только до 65°).

К 13%-ному раствору едкого кали, содержащему 13,6 г сухого KOH, прибавлено 3,3 мл брома при температуре — 12—10° и затем в течение 2 час. при размешивании внесено 10 г амида. Размешивание продолжалось еще час на холоду и полчаса при комнатной температуре. Потом температура бани была повышена до 30°, при этом амид растворился полностью. Нагревание продолжалось; при 50° колба была вынута из бани, но температура внутри смеси самопроизвольно поднялась до 63°, причем начал выпадать осадок и выделялись пузырьки газа. Колба была быстро охлаждена, выпавший осадок отфильтрован, промыт кислотой, водой, щелочью

и снова водой. Из кислоты при подщелачивании было выделено 0,2 г вещества с т. пл. 210—212° (I) и остаток 4,3 г с т. пл. 190—193° (II). Раствор был извлечен эфиром; во время экстракции выпало 0,3 г исходного амида. При ступенчатой обработке раствора соляной кислотой (1 : 1) выделено 2 вещества:

Вещество (III), 2, 3 г; т. пл. от 183 до 215°.

Вещество (IV), 2,05 г; т. пл. 105—110°

После очистки этих четырех веществ всего было выделено:

1) 2,6 г исходного амида,
2) 1,5 г бензойной кислоты;
3) 0,1 г N-бензоил-β-пиперонил-β-аланина;
4) 2,4 г 5-пиперонилглиоксалидона (т. пл. 212—213°).

Найдено %: C 58,26; 58,39; H 5,04; 4,97; N 13,36; 13,40
$C_{10}H_{10}O_3N_2$. Вычислено %: C 58,25; H 4,85; N 13,59

5) 0,3 г 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидона — бесцветные иголочки с т. пл. 255—256° и температурой плавления смешанной пробы с исходным амидом 241—243°.

Найдено %: C 65,62; 65,76; H 4,70; 4,58; N 8,84; 8,87
$C_{17}H_{14}O_4N_2$. Вычислено %: C 65,81; H 4,52; N 9,03

6) 0,4 г 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-она — бесцветные иголочки с т. пл. 243—244° (отделен от других кислот обработкой бикарбонатом).

Найдено %: C 52,43; 52,55; H 2,87; 2,93; N 13,62; 13,71
$C_9H_6O_4N_2$. Вычислено %: C 52,43; H 2,91; N 13,59

Строение 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-она подтверждено встречным синтезом этого соединения обработкой гидразида пиперониловой кислоты фосгеном (способ Лизера и Нишка [9]). Смешанная проба полученного вещества (т. пл. 242—243°) с веществом, выделенным при реакции Гофмана, не дала понижения температуры плавления.

Омыление 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидона. 0,12 г 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидона с т. пл. 253—255°) кипятились 2 часа на водяной бане с 20%-ным KOH (при этом взмученный осадок постепенно оседал на дно и приобретал другой вид). После охлаждения осадок был отфильтрован, промыт водой и высушен; получено 0,06 г вещества с т. пл. 208—209°, смешанная проба с 5-пиперонилглиоксалидоном не давала понижения температуры плавления. Из раствора при подкислении и извлечении эфиром выделено 0,03 г бензойной кислоты с т. пл. 121—122°.

Реакция Гофмана с амидом N-бензоил-β-пиперонил-β-аланина в прежних условиях (8 мол. KOH, 2 мол. брома, нагревание до 80°)

Проведение опыта отличалось от предыдущего тем, что после температурного скачка, охлаждения смеси и отделения осадка раствор повторно нагревался до 55°. Опять наблюдался температурный скачок, смесь была охлаждена, и после выделения осадка раствор нагревался еще 2 раза: до 65 и до 80°. После отделения осадков раствор был подкислен, как в предыдущем опыте. Обработка выделенных продуктов проводилась аналогичным образом. Из 10 г амида было получено:

1) 1,4 г исходного амида (т. пл. 260°);
2) 1,2 г чистого 5-пиперонилглиоксалидона (т. пл. 212°);
3) 1,7 г смеси, плавящейся при 200—205° (не разделялась);
4) 0,08 г 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидона (т. пл. 253—255°).
5) 0,6 г 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-она (т. пл. 242—243°).
6) 2 г бензойной кислоты (т. пл. 120—121°);

7) 0,05 г пипрониловой кислоты (т. пл. 230°) и
8) 0,05 г N-бензоил-β-пиперонил-β-аланина (т. пл. 195°).

Реакция Гофмана с амидом N-ацетил-β-пиперонил-β-аланина (7,6 мол. КОН, 2 мол. брома, нагревание только до 65°)

В охлажденный до —12° раствор гипобромита, содержащий 17 г сухого КОН, 113 мл воды и 4,08 мл брома, при размешивании в течение полутора часов внесено 10 г амида (т. пл. 213°). Раствор был нагрет на водяной бане до 50°, колба вынута из бани; температура самопроизвольно поднялась до 65° и появилась муть. Колба была помещена в охладительную смесь; выпавший осадок (3,15 г) оказался 5-пиперонилглиоксалидоном (т. пл. 213°). Далее, раствор был, как обычно, осторожно подкислен соляной кислотой (1 : 1) и выделенные продукты были очищены. Всего из 10 г амида N-ацетил-β-пиперонил-β-аланина было получено:
1) 2,1 г исходного амида (обратно);
2) 3,15 г 5-пиперонилглиоксалидона;
3) 0,7 г 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-она;
4) 0,05 г пиперониловой кислоты и
5) 0,15 г бромсодержащего вещества элементарного состава $C_{12}H_{13}O_4N_2Br$.

Найдено %: C 43,78; 43,72; H 4,12; 4,04; N 8,31; 8,10
$C_{12}H_{13}O_4N_2Br$. Вычислено %: C 43,77; H 3,95; N 8,51

Исследование этого вещества еще не закончено.

При проведении реакции Гофмана с N-ацетил-β-пиперонил-β-аланином при нагревании до 80° главным продуктом реакции в трех опытах являлся 5-пиперонилглиоксалидон (выход 70 — 75 %, считая на неперекристаллизованный продукт с т. пл. 206—210°). Кроме того, были выделены в небольших количествах 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-он, N-ацетил-β-пиперонил-β-аланин, пипрониловая кислота и в очень незначительных количествах (~0,03 г из 10 г амида) бромсодержащее соединение $C_{12}H_{13}O_4N_2Br$. Взятый амид почти полностью вступал в реакцию.

Реакция Гофмана с амидом N-карбометокси-β-пиперонил β-аланина проводилась также и в более мягких и в более жестких условиях. Из 10 г амида было получено

При нагревании до 65°	При нагревании до 80°
3,5 г исходного амида 1,2 г 5-пиперонилглиоксалидона 0,5 г смеси 5-пиперонилглиоксалидона и амида (т. пл. 202—203°) 0,65 г 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2-(3H)-она 0,05 г пиперониловой кислоты	0,1 г исходного амида 4 г чистого 5-пиперонилгликсалидона (выход 51%; выход технического продукта 70%) 0,7 г смеси 5-пиперонилглиоксалидона и амида 1 г 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2 (3H)-она 0,05 г пиперониловой кислоты

Последние опыты отличались от предыдущих тем, что из-за трудной смачиваемости амида N-карбометоксипроизводного приходилось его заранее заливать водой и к полученной взвеси прибавлять по каплям раствор гипобромита (с таким расчетом, чтобы концентрация щелочи была 13%).

ВЫВОДЫ

1. Была проведена реакция Гофмана с амидами N-бензоил, N-ацетил и N-карбометокси-β-пиперонил-β-аланина в различных условиях (нагревание при 65° и при 80°).

2. Во всех случаях было установлено, что реакция идет по той же схеме, что и для амидов N-ацилированных β-фенил-β-аланинов. Схема, повидимому, может считаться общей для амидов N-ацилированных аминокислот ароматического ряда*.

3. Из реакционной смеси во всех трех случаях были выделены 5-пиперонилглиоксалидон, 5-пиперонил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-он и пипрониловая кислота; с N-бензоил-β-пиперонил-β-аланином, кроме того, был получен еще и 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидон.

4. Было показано, что выделение 1-N-бензоил-5-пиперонилглиоксалидона легче провести в условиях, применявшихся Родионовым и Зворыкиной для аминокислот жирного ряда (нагревание до 65°), а выделение пипрониловой кислоты — при более жестких условиях (нагревание до 80°), применявшихся нами ранее (более глубоко идущий процесс).

5. При проведении гофмановской реакции с N-ацетил-β-пиперонил-β-аланином было выделено бромсодержащее соединение состава $C_{12}H_{13}O_4N_2Br$.

Поступило
10.IX.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. В. Киселева, ЖОХ 18, 1905 (1948).
2. В. М. Родионов и В. В. Киселева, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 57 (1951).
3. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 216 (1943).
4. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 608 (1950).
5. В. М. Родионов и Н. Н. Безингер, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 962 (1952); Н. Н. Безингер, Кандидатская диссертация, Москва, 1951.
6. В. М. Родионов и Е. Ф. Малевинская, Ber. 59, 2952 (1926).
7. T. Johnson, S. Livac, J. Am. Chem. Soc. 58, 299 (1936).
8. Н. А. Кравченко, Кандидатская диссертация, Москва, 1950.
9. Th. Lieser, G. Nischk, Ber. 82, 527 (1949).

---

* Образование 1-N-ацил-5-арилглиоксалидона и 5-арилглиоксалидона было еще раз подтверждено В. М. Родионовым и Н. А. Кравченко [8] на примере β-(α-нафтил)-β-аланина.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

И. Н. НАЗАРОВ, И. И. ЗАРЕЦКАЯ, З. Н. ПАРНЕС, Д. Н. КУРСАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ДЕЙТЕРИЯ

СООБЩЕНИЕ 2

В предыдущем сообщении [1] мы показали, что реакция циклизации 2-метилгексадиен-3-она в присутствии обогащенной дейтерием фосфорной кислоты сопровождается внедрением дейтерия в молекулу образующегося диметилциклопентенона. Из этого наблюдения однозначно следует, что реакция циклизации этого кетона протекает по межмолекулярному ионному механизму, предложенному Назаровым [2].

Целью настоящей работы явилось определение места внедрения дейтерия из обогащенной дейтерием фосфорной кислоты в молекулу образующегося диметилциклопентенона. Определение места внедрения дейтерия дает возможность решить вопрос о строении вступающего в реакцию циклизации диенона. Для выполнения поставленной задачи мы провели реакцию циклизации 2-метилгексадиен-3-она при помощи обогащенной дейтерием фосфорной кислоты.

Вода сожжения полученного таким образом диметилциклопентенона имела избыточную плотность, равную 2730 γ. В том случае, если бы вступающий в реакцию диенон имел строение (I), то, как это показывает приводимая ниже схема, дейтерий должен был бы находиться при углероде 7.

$$CH_3-C(=CH_2)-C(=O)-CH_2-CH=CH_2 \; (I) \xrightarrow{+D^{\oplus}} \left[CH_3-C(=CH_2)-C(=O)-CH_2-\overset{\oplus}{C}H-CH_2D \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[CH_3-\overset{\oplus}{C}<\;(\text{цикл: } C-C{=}O,\; CH_2,\; CH_2,\; CH-CH_2D) \right] \xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_3-\overset{2}{C}=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H(\overset{7}{C}H_2D)-\overset{5}{C}H_2-\overset{1}{C}{=}O \; (IIa)$$

Чтобы установить местонахождение дейтерия, мы провели озонирование содержащего дейтерий диметилциклопентенона. В результате озонирования и последующего окисления перекисью водорода получилась метилянтарная кислота, почти в такой же степени обогащенная дейтерием, как и исходный диметилциклопентенон. При сожжении указанной метилянтарной кислоты была получена вода с избыточной плотностью 2760 γ вместо рассчитанной 3410 γ. Из этого следует, что дейтерий мог находиться в молекуле диметилциклопентенона только при атомах углерода 4, 5 или 7.

Далее, содержащий дейтерий диметилциклопентенон мы подвергли окислению двуокисью селена. При окислении диметилциклопентенона, как было установлено Назаровым и Торговым [3], образуется диметилциклопентендион согласно следующей схеме:

В том случае, если бы дейтерий находился в метильной группе (формула IIа), содержание дейтерия в дикетоне (III) должно было бы остаться таким же, как в исходном диметилциклопентеноне. Однако в действительности оказалось, что дикетон (III) почти вовсе не содержал дейтерия. Вода сожжения дикетона (III) имела избыточную плотность всего 94 γ вместо рассчитанной избыточной плотности 3410 γ *. Таким образом, показано, что окисление диметилциклопентенона (II) в диметилциклопентендион (III) связано с удалением дейтерия.

Так как дикетон (III) отличается от кетона (II) отсутствием атомов водорода при углероде 5, то отсутствие дейтерия в дикетоне (III) говорит о том, что дейтерий находился в диметилциклопентеноне именно в метиленовой группе углерода 5 (формула IIб). Тот факт, что дейтерий в результате реакции циклизации присоединился к углероду 5, может быть объяснен только тем, что циклизации в действительности подвергается не изопропенилаллилкетон (2-метил-1,5-гексадиен-3-он) (I), а изомерный ему 2-метил-1, 4-гексадиен-3-он (IV). В этом случае течение реакции отвечает схеме:

* Для того чтобы проверить, не сопровождается ли окисление дейтерообменом, мы провели опыт окисления «легкого» диметилциклопентенона двуокисью селена в дейтеросодержащей уксусной кислоте. Оказалось, что полученный дикетон не содержит дейтерия. Это показывает, что окисление в условиях опыта не сопровождается дейтерообменом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дейтеродиметилциклопентенон получался циклизацией 2-метилгексадиен-3-она обогащенной дейтерием фосфорной кислотой. Диенон перед опытами перегонялся на колонке с одиночными витками стеклянной спирали, эффективностью 25 теоретических тарелок, снабженной маностатом. Фосфорная кислота была получена из фосфорного ангидрида и обогащенной дейтерием воды с содержанием окиси дейтерия ~50%.

Получение дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-она (II б)

Опыт 1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, было помещено 21,9 г 2-метилгексадиен-3-она (т. кип. 68,5—69,0° при 35 мм; $n_D^{20,4}$ 1,4732), а затем при перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно была добавлена фосфорная кислота, полученная из 23,9 г фосфорного ангидрида и 7,8 г обогащенной дейтерием воды с содержанием окиси дейтерия ~50%, При этой операции температура в реакционной колбе поддерживалась 5—10°. После прибавления фосфорной кислоты реакционная смесь перемешивалась еще 7 час. при 20°. Продукт был нейтрализован раствором двууглекислой соды, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 75—90° при 42 мм; 8,8 г
Фр. II, т. кип. 90—100° при 42 мм; 2,1 г

Фракция I была вновь разогнана в вакууме и при этом выделено 6,5 г кетона (IIб) с т. кип. 75—76° при 30 мм; n_D^{20} 1,4670. 1 г этого вещества был исследован на содержание дейтерия. Вода сожжения очищалась принятым в лаборатории способом, а ее плотность измерялась поплавковым методом. Избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 2960 γ.

Опыт 2. 42,1 г 2-метилгексадиен-3-она (т. кип. 57,5—58,0° при 21 мм; n_D^{20} 1,4730) подвергались реакции циклизации в присутствии обогащенной дейтерием фосфорной кислоты, полученной из 33,1 г фосфорного ангидрида и 16,3 г воды, содержащей ~50% окиси дейтерия.

Реакция проводилась 4 часа при 20°, как описано в предыдущем опыте. При разгонке в вакууме 11 мм получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 57,0°; n_D^{21} 1,4660; 0,4 г
Фр. II, т. кип. 57,0—59,5°; n_D^{21} 1,4672; 17,7 г
Фр. III, т. кип. 60,0—83,0°; n_D^{21} 1,4642; 4,3 г

Фракция II представляет собой диметилциклопентенон (IIб), избыточная плотность воды сожжения которого оказалась равной 2730 γ (на сожжение было взято 2,1 г диметилциклопентенона).

Озонирование дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-она (IIб)

В раствор 5 г дейтеродиметилциклопентенона, полученного в опыте 2, в 35 г четыреххлористого углерода пропускался озонированный кислород в течение 8 час. со скоростью 3—4 л/час (концентрация озона 6%). Раствор озонида был вылит в 25 мл 5%-ной перекиси водорода и перемешивался 4 часа при 50°. Четыреххлористый углерод и летучие кислоты отгонялись в слабом вакууме. Остаток в виде густой сиропообразной жидкости при охлаждении смесью льда и соли закристаллизовывался. Отфильтрованные и промытые холодным эфиром кристаллы (1,2 г) плавились при 105—107°. После перекристаллизации из смеси петролейного эфира и бензола было выделено 0,4 г кристаллов с т. пл. 107—109°. Кристаллы сушились

в течение 4 час. при температуре 70° в вакууме 2 мм, после чего они плавились при 109—111° и не дали депрессии в пробе смешения с заведомым образцом метилянтарной кислоты. Летучие кислоты были нейтрализованы содой, водный раствор солей упарен досуха, соли обработаны концентрированной соляной кислотой, и органические кислоты тщательно экстрагированы эфиром. После отгонки эфира было выделено 1,2 г уксусной кислоты с т. кип. 105—110°. Остаток 1,2 г закристаллизовывался. Отфильтрованные и промытые холодным эфиром кристаллы плавились при 107—109° и не дали депрессии с заведомым образцом метилянтарной кислоты.

Полученная в результате перекристаллизации метилянтарная кислота с т. пл. 109—111° была исследована на содержание дейтерия. Оказалось, что вода сожжения имеет избыточную плотность 2760 γ вместо 3410 γ по расчету. Для сожжения было взято 0,35 г метилянтарной кислоты. Таким образом, метилянтарная кислота содержит почти весь дейтерий, который находился во взятом для озонирования дейтеродиметилциклопентеноне.

Окисление дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-она (IIб) в 2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1,5-дион (III)

5,5 г дейтеродиметилциклопентенона, полученного в опыте, 1, 7 г ледяной уксусной кислоты и 5,7 г мелко растертой двуокиси селена нагревались с воздушным холодильником на сплаве Вуда. При 95—100° начинается экзотермическая реакция, которая продолжалась в течение 15 мин. Затем смесь нагревалась при 115—120° еще в течение 15 мин. и после охлаждения была разбавлена 30 мл эфира. Раствор профильтрован, уксусная кислота отогнана в небольшом вакууме и остаток разогнан в вакууме масляного насоса. Получено 1,6 г вещества с т. кип. 80—85° при 3 мм, застывшего в сплошную, окрашенную в желтый цвет кристаллическую массу. После перекристаллизации из смеси петролейного эфира и бензола получено 0,9 г диметилциклопентендиона (III) в виде хорошо образованных золотистых кристаллов с т. пл. 64—65°.

Полученный дикетон был исследован на содержание дейтерия. Избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 240 γ вместо 3700 γ по расчету. Для сожжения был взят 1 г дейтеродиметилциклопентендиона. Как видно из полученных данных, этот дикетон практически не содержал дейтерия.

В другом опыте было взято для окисления 10 г дейтеродиметилциклопентенона, полученного в опыте 2, 11,3 г двуокиси селена и 18 г ледяной уксусной кислоты. Реакция проводилась в тех же условиях, как указано выше, и при этом было выделено 3,6 г кристаллического дикетона. После перекристаллизации дикетона из смеси петролейного эфира и бензола было получено 1,4 г чистого диметилциклопентендиона с т. пл. 66,0—67,5°. Избыточная плотность воды сожжения этого дикетона оказалась равной 94 γ вместо 3410 γ по расчету. Для сожжения было взято 0,85 г дикетона.

Чтобы исключить возражения, будто в процессе окисления диметилциклопентенона в диметилциклопентендион возможен обмен атомов водорода между кетоном и ледяной уксусной кислотой, мы поставили опыт по изучению возможности этого обмена. Для этого был взят обычный диметилциклопентенон и окислен двуокисью селена в ледяной уксусной кислоте, содержащей дейтерий. В опыт взято 9,0 г кетона, 11,0 г двуокиси селена и 14,7 ледяной уксусной кислоты, утяжеленной на 40000 γ в карбоксильной группе. Опыт проводили так же, как описано выше. В результате получили 2,4 г дикетона с т. пл. 67—68°. Вода сожжения дикетона имела избыточную плотность 30 γ вместо рассчитанных: для 1H — 3800 γ, для 8H — 11870 γ.

Таким образом, можно считать доказанным, что дейтерий в 2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-оне находится практически полностью в метиленовом радикале, расположенном в α-положении к карбонильной группе. Результаты опытов сведены в таблицу.

Таблица

Вещество	Избыточная плотность воды сожжения в γ	Число атомов H в молекуле	Утяжеленность места	
			в γ	в % от содержания D в диметилциклопентеноне
Диметилциклопентенон	2960	10	29 600	100
Диметилциклопентендион	240	8	1 920	6
Диметилциклопентенон	2730	10	27 300	100
Метилянтарная кислота	2760	8	22 080	81
Диметилциклопентендион	94	8	750	3

ВЫВОДЫ

1. Циклизацией 2-метилгексадиен-3-она в присутствии обогащенной дейтерием фосфорной кислоты был получен дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-он.

2. При озонировании дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-она была получена метилянтарная кислота, которая почти полностью сохранила дейтерий, содержащийся в исходном диметилциклопентеноне. Это исключает нахождение дейтерия в молекуле дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-она при углеродах 1, 2, 3 и 6.

3. Путем окисления дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-она двуокисью селена был получен 2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1,5-дион, в котором, как оказалось, не содержится дейтерия. Из этого следует, что дейтерий находился в дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентен-1-оне при углероде 5, т. е. в соседней с карбонилом метиленовой группе.

4. Такое положение дейтерия в дейтеро-2,4-диметил-Δ^2-циклопентеноне показывает, что циклизации подвергается не изопропенилаллилкетон (2-метил-1,5-гексадиен-3-он) (I), а изомерный ему 2-метил-1,4-гексадиен-3-он (IV).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
16.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, И. И. Зарецкая, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 114 (1953).
2. И. Н. Назаров, Усп. химии, 20, 71 (1951).
3. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, ЖОХ 19, 1766 (1949); Изв. АН СССР, ОХН № 4, 417 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

А. С. САДЫКОВ

ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ АЛКАЛОИДОВ ANABASIS APHYLLA*

В 1929 г. Орехов [1], изучая среднеазиатское растение Anabasis aphylla, открыл новый жидкий алкалоид состава $C_{10}H_{14}N_2$ (изомер никотина), названный им анабазином. Совместно с Меньшиковым им [2] было доказано строение анабазина (α-пиперидил-β-пиридин) и выделены из этого растения алкалоиды — лупинин $C_{10}H_{19}NO$, афиллидин $C_{15}H_{22}N_2O$, афиллин $C_{15}H_{24}N_2O$ и «основание Y».

Анабазин был первым алкалоидом, открытым в Советском Союзе, что послужило началом огромной работы, проделанной Ореховым, Меньшиковым и их сотрудниками, по изучению отечественной флоры. Вскоре после открытия анабазина было установлено его ценное инсектисидное свойство и налажена промышленная переработка растения (A. aphylla) для получения анабазин-сульфата. Анабазинсульфат широко применяется в качестве средства для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, особенно для борьбы с вредителями хлопчатника.

Одной из важнейших отраслей народного хозяйства нашей республики является хлопководство. Сталинская программа дальнейшего подъема хлопководства в Узбекской ССР, основной хлопковой базе нашего Союза, предусматривает невиданные в мировой практике темпы развития этой отрасли сельского хозяйства. Директивы XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР предусматривают повышение валового урожая хлопка-сырца на 55—65% и повышение урожайности хлопчатника в районах Средней Азии до 26—27 центнеров с гектара.

В директивах XIX съезда партии записано: «Предусмотреть увеличение производственных мощностей по аммиаку, серной кислоте, синтетическому каучуку, синтетическому спирту, соде, минеральным удобрениям, особенно в гранулированном виде, и химическим средствам борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений»**. XI съезд Коммунистической партии Узбекистана обратил серьезное внимание научно-исследовательских учреждений республики на разработку наиболее эффективных методов борьбы с вредителями и болезнями хлопчатника.

Исходя из этих задач, за последние годы нами проводились работы по химическому исследованию различных видов анабазиса на содержание алкалоидов и других веществ. Одновременно мы глубоко изучали химию алкалоидов Anabasis aphylla с целью перестройки их молекулы для получения различных химико-фармацевтических препаратов. В данной статье приводятся результаты, полученные автором и сотрудниками, работавшими на кафедре химии растения Среднеазиатского государственного университета (САГУ) и в Институте химии АН Узб. ССР.

---

* Доклад на объединенной сессии Отделения химических наук АН СССР и Академии наук Узбекской ССР, 15.X.1952, Ташкент.

** Директивы XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы. Изд-во «Правда», 1952, стр. 10.

В Средней Азии встречается около 30 видов анабазиса. Нами [3] подвергались химическому изучению около 10 видов анабазиса на содержание алкалоидов, органических кислот и других веществ. В результате работы, проведенной совместно с Уст-Уртской экспедицией САГУ и особенно с Ботанико-растениеведческим институтом АН Туркменской ССР [4, 5], обнаружены в районе Главного туркменского канала значительные заросли A. aphylla, которые оказались более богатыми алкалоидами, чем растения из Южного Казахстана, перерабатывающиеся на анабазин-сульфат. На основании проведенной совместной работы доказана возможность использования нового сырья в промышленности, что позволило расширить сырьевые возможности для производства анабазин-сульфата.

Химическое исследование растения [2], показало, что A. aphylla содержит значительное количество алкалоидов: от 1,29 до 12% (по данным различных авторов). Дробной перегонкой под вакуумом удалось разделить этот продукт на две фракции: низкокипящая фракция (т. кип. 136—138° при 2 мм) составляет ~85% исходного продукта, высококипящая (т. кип. ~200° при 2 мм) — 15%. Низкокипящая фракция была разделена посредством бензоилирования или нитрозирования, при этом, кроме анабазина, был получен кристаллический алкалоид лупинин $C_{10}H_{19}NO$. Из высококипящих алкалоидов авторы, используя их различную основность, выделили кристаллические алкалоиды — афиллин $C_{15}H_{24}N_2O$, афиллидин $C_{15}H_{22}N_2O$ и «основание V».

Ввиду того что анабазин оказался фармаколого-динамически активным веществом, он не может быть использован непосредственно для лечебных целей. Однако известно, что некоторые его производные (N-метиланабазин) обладают интересным физиологическим действием. Исходя из этого и учитывая доступность анабазина и других алкалоидов A. aphylla, мы проводили на основе их различные химические превращения.

Прежде чем приступить к этой работе, необходимо было разработать методы выделения анабазина и других алкалоидов A. aphylla. Для разделения низкокипящих алкалоидов, кроме вышеупомянутых (путем бензоилирования и нитрозирования), существуют и другие методы. Соколов предложил фторосиликатный метод выделения анабазина [6]. Забоев разработал новый вариант разделения смеси нитрозированием в растворе уксусной кислоты [7].

Нами разработано несколько новых способов отделения анабазина или лупинина из смеси анабазин-лупинин [8]. Среди них хлоргидратный метод (образование хлоргидрата при взаимодействии анабазина с хлористым водородом или хлористым аммонием в растворе ацетона) является наиболее простым и доступным и может быть рекомендован даже для промышленного получения чистого анабазина. Таким образом, располагая достаточным количеством анабазина и других алкалоидов A. aphylla, можно было развернуть работу по химическому превращению этих оснований.

1. Окисление анабазина

Как показано Ореховым и Меньшиковым [2], при окислении анабазина марганцево-кислым калием образуется никотиновая кислота, которая, помимо самостоятельного практического значения как фактор PP, является сырьем для дальнейших разнообразных синтезов. Занимаясь изучением реакции окисления анабазина и его производных различными окислителями, мы поставили перед собой задачу получения никотиновой кислоты в значительных количествах для нужд лечебных учреждений нашей республики.

Окисление смеси анабазин-лупинина азотной кислотой [9] приводит к образованию, наряду с никотиновой кислотой, лупининовой кислоты, которая декарбоксилированием была переведена в норлупинан:

Окислением циклических и гетероциклических соединений занимались многие исследователи. В обзорных статьях Мельникова [10] и Майора [11] описываются многочисленные реакции органических веществ с двуокисью селена. Родионов с сотрудниками [12], изучив реакции окисления боковых цепей циклических и гетероциклических соединений, разработали изящный и удобный метод получения соответствующих альдегидов. Нами [13] проведено окисление анабазина, N-метиланабазина и никотина двуокисью селена. Анабазин оказался устойчивым по отношению к этому окислителю, в то же время N-метиланабазин и никотин, окисляясь, образуют нор-основания (анабазин и норникотин):

В литературе имеется значительное число работ по синтезам на основе никотиновой кислоты, в результате которых были получены физиологически активные соединения. Нами [14] синтезирован ряд новых производных никотиновой кислоты, главным образом со многими сульфаниламидами. Общую формулу полученных соединений можно изобразить следующим образом:

При взаимодействии стрептоцида с никотинилхлоридом выяснилось, что, вопреки указаниям Даниельс и Ивамото [15], преимущественно образуется N′-никотинилсульфаниламид. Таким образом, в этих синтезах удалось разрешить существующий в литературе спорный вопрос о присоединении никотинила (остаток никотиновой кислоты) к соответствующей группе сульфаниламида.

2. Расщепление анабазина

Известны попытки ряда исследователей получить пиридин из анабазина. Так, Челинцев и Дубинин [16], а затем Алиев и Ханларова [17] окисляли анабазин азотной кислотой до никотиновой кислоты. Декарбокси-

лированием последней, в присутствии катализатора, был получен пиридин. Дубинин и Челинцев [18] подвергли анабазин пиролизу на угле при 580—600°. Среди многочисленных продуктов удалось определить и пиридин.

Нами было проведено расщепление анабазина термическим путем и посредством химических реагентов [19]. Термическое расщепление анабазина (пропускание его через раскаленную кварцевую трубку, заполненную активированной глиной, и через железную трубку) практически не позволяло получить пиридин. Из химических реагентов для проведения реакции расщепления анабазина были испытаны хлористый цинк, хлористый алюминий, натронная известь и металлический натрий. Хорошие результаты нами получены при использовании для этой цели хлористого алюминия и металлического натрия.

В работах различных исследователей, особенно Зелинского [20], показано, что при взаимодействии циклических соединений с хлористым алюминием происходит дегидрированиеп оследних с образованием различных углеводородов.

Проведенные серии реакций при непосредственном действии хлористого алюминия на анабазин-основание и смеси анабазин-лупинин дали выход пиридина в 60—65%. Остальное количество анабазина всегда возвращалось в неизмененном виде. Отсутствие других продуктов реакции побудило провести ряд дополнительных исследований для установления характера изменения ядра пиперидина в анабазине. В аналогичных условиях, изучив реакции взаимодействия пиперидина с хлористым алюминием, удалось показать, что пиперидин, подвергаясь дегидрированию, почти количественно переходит в пиридин (выход 80—90%). Следовательно, под действием хлористого алюминия молекула анабазина претерпевает «деструктивный распад» по $\geqslant C - \underset{|}{\overset{}{C}}\!\!<$-связи (при C — H) с одновременным дегидрированием и образуются две молекулы пиридина:

$$C_{10}H_{14}N_2 \xrightarrow{AlCl_3} 2\,C_5H_5N + 2H_2$$

Для подтверждения этого подвергался расщеплению также и никотин в аналогичных условиях, при этом был получен пиридин, но со значительно меньшим выходом (12—15%). В продуктах реакции нам не удалось обнаружить даже следов пиррола и пирролидина, так как последние в условиях реакции, очевидно, претерпевают глубокие изменения:

$$C_5H_4N\text{—}C_4H_7N\text{—}CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_5H_5N$$

Затем была изучена реакция взаимодействия хинолина и изохинолина с хлористым алюминием и показана их устойчивость по отношению к этому реагенту. Алкалоид — сальсолидин (производный тетрагидроизохинолина) в этих условиях дает 1-метилизохинолин:

$$(CH_3O)_2C_9H_7(CH_3)NH \xrightarrow{AlCl_3} C_9H_6N\text{—}CH_3 + 2CH_3OH$$

Шорыгиным [21] впервые для расщепления простых эфиров был применен металлический натрий и предложен следующий механизм реакции:

$$R-O-R_1+2Na \begin{cases} R(ONa)+R_1Na \rightarrow R(OH)+R_1H \\ R_1(ONa)+RNa \rightarrow R_1(OH)+RH. \end{cases}$$

Однако в литературе нам не удалось найти данных относительно расщепляющего действия металлического натрия на $\geqslant C-CH\lessdot$-связь в гетероциклических соединениях. При нагревании молекулярных количеств анабазина и металлического натрия (температура 130—140°) происходит «деструктивный распад» анабазина с образованием пиридина (выход 70—75%). Образующийся пиридин отгоняется непосредственно из реакционной смеси. Таким образом, из химических реагентов хлористый алюминий и металлический натрий рекомендованы нами для «деструктивного распада» анабазина.

3. Аминирование анабазина

Вскоре после установления строения анабазина были начаты работы по синтезу различных производных последнего и по изучению реакции аминирования анабазина и N-метиланабазина.

Орехов и Норкина [24], а затем Жданович и Меньшиков [25] синтезировали ряд N-алкильных и N-арильных производных анабазина. Меньшиков, Григорович и Орехов [26], затем Кабачник и Кацнельсон [27] подробно занимались изучением реакции аминирования анабазина и N-метиланабазина в различных растворителях. Доказав в своих работах образование α- и α_1-изомеров, эти авторы приступили к синтезам различных соединений на основе аминированных продуктов. В частности, Кабачник и Зицер [28] получили продукты ацетилирования N-метиламиноанабазинов, которые представляют определенный интерес в фармакологическом отношении. Нами были изучены реакции аминирования анабазина, N-метиланабазина в различных условиях (без растворителей, под давлением и без давления, в присутствии различных катализаторов). В результате исследования были установлены оптимальные условия (температура, соотношение реагентов, влияние давления и время) на выход продуктов реакции. Таким образом, разработав сравнительно простой метод синтеза аминированных производных анабазина и N-метиланабазина, мы приступили к получению различных производных последних (сульфаниламидные производные, продукты ацетилирования и метилирования).

4. Сульфирование анабазина

Одним из направлений химии анабазина являлись реакции сульфирования анабазина. Сульфированию гетероциклических соединений посвящено большое число работ. Здесь мы остановимся только на работах Терентьева и его школы по сульфированию пятичленных гетероциклических соединений [29]. Известно, что эти соединения отличаются своей ацитофобностью и поэтому сульфирование их часто не удается обычными сульфирующими агентами. Для сульфирования подобных соединений Терентьев с успехом применил пиридинсульфотриоксид, который раньше применялся для получения сульфаминовых кислот (сульфогруппой у азота). Терентьев с сотрудниками, наряду с N-сульфаминовыми кислотами, получил и различные С-сульфокислоты фурана, тиофена, пиррола, кумарона и индола.

Сульфирование анабазина и его производных производилось нами пиридинсульфотриоксидом и серной кислотой. Получение N-сульфаминовой кислоты анабазина пиридинсульфотриоксидом было проведено по методу Рубцова [30], применившего этот реагент для сульфирования пиперидина. Причем, как отмечает автор, ему не удалось выделить N-сульфаминовую кислоту, вместо нее образовалась 2-сульфокислота пиперидина. При сульфировании анабазина в этих условиях нами получена N-сульфаминовая кислота, которая выделена и характеризована в виде калиевой соли. Попытки получить C-сульфокислоту из N-производных анабазина (N-метил, N-ацетил) не дали положительных результатов. Для сравнения поведения ядра пиперидина анабазина с пиперидином были сульфированы N-метил- и N-ацетилпиперидин. В этом случае также не удалось получить 2-пиперидинсульфокислоты. Это дало возможность сделать предположение о различном характере вторичного азота. Азот пиперидинового ядра в анабазине является более основным, чем в пиперидине, и образование 2-пиперидинсульфокислоты связано с изомеризацией сульфогруппы от азота к α-углеродному атому:

Сульфирование анабазина пиридинсульфотриоксидом при 100—200° не дало сульфированных продуктов; при 200° шла изомеризация пиридинсульфотриоксида в β-пиридинсульфоновую кислоту.

Сульфирование анабазина серной кислотой протекает при 300—320° и образуется моносульфокислота α, β-дипиридила. Подобная кислота была получена также при сульфировании N-ацетиланабазина. На основании глубокого изучения свойств сульфокислоты анабазина и продуктов ее превращения нам удалось установить строение этого соединения

5. Цианэтилирование анабазина

За последние два-три десятилетия в химической литературе появилось большое число работ по изучению присоединения к акрилонитрилу самых различных соединений, главным образом органических, содержащих подвижные водородные атомы. Благодаря этой реакции, названной цианэтилированием, стали доступными β-замещенные производные пропионитрила и продукты их превращений. Многие из полученных соединений приобретают важное практическое значение. Нами были изучены реакции взаимодействия анабазина с акрилонитрилом и этиленциангидрином; получен и охарактеризован N(β-пропионитрил)-анабазин

Изучено влияние воды на скорость течения реакции между анабазином и акрилонитрилом. Реакции цианэтилирования в водных растворах опи-

саны и ранее для аммиака и большого числа алифатических и алициклических аминов, но главным образом в присутствии катализаторов. Наши опыты показывают, что в случае анабазина его взаимодействие с акрилонитрилом без катализаторов идет умеренно и только при нагревании; вода значительно ускоряет эту реакцию. Анабазин растворяется в воде с небольшим разогреванием вследствие частичного образования гидратов аммониевых оснований:

$N-H_2$ OH или $N-H_2$, N—H $(OH)_2$

Эти аммониевые основания, присутствующие в реакционной смеси, катализируют реакцию присоединения анабазина к акрилнитрилу по ионному механизму. Этот механизм реакции, предложенный нами, подтверждался реакциями в других растворителях (например петролейном эфире). В качестве добавки при реакциях цианэтилирования предлагались ранее четвертичные аммониевые основания (тритон Б, катализаторы Родионова). При проведении реакции акрилонитрила с анабазином в растворах в присутствии каталитических количеств щелочей получены количественные выходы N-(β-пропионитрил)-анабазина. Это позволило нам разработать лабораторный метод выделения лупинина из смеси его с анабазином.

N-(β-пропионитрил)-анабазин использовался для дальнейших синтезов и превращений. При гидролизе его концентрированной серной кислотой получен N-(β-пропионамид)-анабазин, N-(β-аминоэтил)-анабазин и N-(β-карбоксиэтил)-анабазин. Гидрирование N-(β-пропионитрил)-анабазина позволило выделить N-(γ-аминопропил)-анабазин и ди-[γ-(N-анабазино)-пропил]-амин. Получены производные N-(β-пропионитрил)-анабазина: N-(γ-ацетиламинопропил)-анабазин, γ-(N-анабазино)-пропилэтилуретан, этиловый эфир γ-(N-анабазино)-пропиламиноуксусной кислоты и N, N'-ди[γ-(N-анабазино)-пропил]-мочевина.

Таким образом, получено 12 новых препаратов на основе взаимодействия анабазина с акрилонитрилом.

6. Реакция между анабазином и алифатическими окислами

Работами многих исследователей и нашими по изучению алкалоидоносных растений и, в частности A. aphylla, в различные фазы вегетации показано, что количество и соотношение отдельных алкалоидов в растении не является постоянным. Вопрос образования и динамики накопления алкалоидов в растительном организме, их роль в жизнедеятельности растения остаются пока окончательно нерешенными; не совсем ясен также вопрос исчезновения в течение вегетационного периода алкалоидов с одной структурой и появления новых с совершенно иным химическим строением.

Одним из путей выяснения вопроса о взаимном переходе алкалоидов является синтез различных промежуточных соединений и изучений химических превращений алкалоидов. Эта работа, помимо большого теоретического интереса, имеет и практическое значение, ибо синтезированные промежуточные продукты могут оказаться физиологически активными веществами. Кроме того, при изучении изменений структуры алкалоидов можно проследить, в какой момент появляются новые физиологические свойства. Так, например, известно, что анабазин обладает инсектисидностью, а другие алкалоиды не имеют этих свойств. Таким образом, идя от анабазина к афиллидину, или наоборот, можно уловить моменты появления новых физиологических свойств.

Одним из объектов для получения таких промежуточных систем ри изучении алкалоидов А. aphylla был взят аминоспирт анабазина, синезированный нами ранее, а именно N-(β-оксиэтил)-анабазин; при дегиратации его фосфорным ангидридом было выделено кристаллическое снование, представляющее собой системы норлупинана и пиридина, азванное 4,5-(α,β-пиридилен)-норлупинан:

N — CH_2 — CH_2OH ⟶ N

Работы с анабазином проводятся и в других лабораториях нашей еспублики. Для примера укажем на следующие: в Институте химии АН 'зб.ССР Талиповым и сотрудниками [31] изучалась возможность примеения анабазина в химическом анализе. Значительная работа по синтезу исследованию комплексных соединений анабазина с солями различных еталлов осуществляется Удовенко, Азизовым с сотрудниками [32]. аряду с анабазином мы исследуем побочные алкалоиды анабазиса. Не даваясь в подробности исследования побочных алкалоидов, позволю ебе сообщить только о некоторых результатах.

Разработанные нами методы разделения смеси анабазина лупинина, частности, металлическим натрием в углеводородах позволят получить упинин в достаточном количестве, в виде лупината натрия или свободого основания. Исходя из лупината натрия и из хлорлупинана, был поучен ряд новых соединений общей формулы [33]:

$CH_2OR(Ar)$

N

Нами изучаются также продукты расщепления афиллина и афиллиина, являющиеся промежуточными между двумя структурными тиами — пахикарпина и α,β-дипиперидила:

N CH_2 N CO ⟶ CH_2 NH NH или NH NH

Эти исследования направлены на решение вопроса о нахождении екоторых общих приемов для установления химической природы алкаоидов ряда C_{15} (их известно ~30). Значение этих работ в настоящее вреся сильно возросло в связи с применением афиллина как заменителя овокаина.

Директива XIX съезда партии по пятилетнему плану развития СССР а 1951—1955 гг. предусматривает новый подъем в развитии науки и ехники.

«Улучшить работу научно-исследовательских институтов и научную аботу высших учебных заведений, полнее использовать научные силы ля решения важнейших вопросов развития народного хозяйства, обобщения передового опыта, обеспечивая широкое практическое применение

научных открытий. Всемерно содействовать ученым в разработке ими теоретических проблем во всех областях знания и укреплять связь науки с производством»*.

Грандиозная программа дальнейшего развития СССР, намеченная в директивах XIX съезда, выдвигает перед учеными Советского Союза ответственные задачи. Задача ученых нашей республики, в частности химиков, должна быть направлена на разрешение важнейших научных вопросов развития промышленности, сельского хозяйства и прежде всего — хлопководства.

Институт химии
Академии наук Узб. ССР

Поступило
10.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Орехов, С. г. 189, 945 (1929)
2. А. П. Орехов и Г. П. Меньшиков, Бюлл. НИХФИ № 1, № 12 (1931); № 1 (1932).
3. А. С. Садыков и Н. А. Ашрапова, ДАН Уз. ССР № 9, 17 (1950).
4. А. С. Садыков, О. С. Отрощенко и М. Н. Набиев, ДАН Уз. ССР № 1, 21 (1951).
5. А. С. Садыков, О. С. Отрощенко и Т. И. Исламов, Изв. АН. Уз. ССР № 4, 41 (1951), № 2, 37 (1952).
6. А. Г. Соколов, Журн. Хим. фарм. пром. № 3, 162 (1933).
7. С. Забоев, ЖОХ 18, 194 (1948).
8. А. С. Садыков и Г. В. Лазурьевский, ЖОХ, 13, 319 (1943).
9. А. С. Садыков, и Н. С. Спасокукоцкий, ЖОХ 13, 830 1943); А. С. Садыков и О. С. Отрощенко, ДАН Уз. ССР № 10, 22 (1949); А. С. Садыков, ЖОХ 15, 252 (1945).
10. Н. Н. Мельников, Усп. хим. 5, 443 (1936).
11. И. Майор, Усп. хим. 12, 70 (1943).
12. В. М. Родионов и др., ЖОХ 14, 330 (1944).
13. А. С. Садыков, ЖОХ 17, 1710 (1947).
14. А. С. Садыков и В. И. Максимов, ЖОХ 16, 1719 (1946).
15. T. Daniels a. H. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc. 62, 741 (1940).
16. Г. В. Челинцев и Б. М. Дубинин, Научн. иссл. работы Хим. ин-та и лабор. АН СССР в 1940, г., Изд. АН СССР, 1941.
17. Ш. Алиев и А. Ханларова, Изв. Азерб. филиала АН СССР, № 11, 2. (1944).
18. Б. М. Дубинин и Г. В. Челинцев, ЖОХ, 16, 105 (1946).
19. А. С. Садыков, Изв. АН Уз. ССР, № 4, 3 (1948).
20. Н. Д. Зелинский, Ber. 65, 1171 (1932).
21. П. П. Шорыгин, Ber. 56, 176 (1923); 57, 1927, 1934 (1927).
22. П. П. Шорыгин и С. А. Скоблинская, ДАН 14, 505 (1937).
23. П. П. Шорыгин и Н. Н. Макарова-Землянская, ДАН 14, 509 (1937); 23, 908 (1939).
24. А. П. Орехов и С. С. Норкина, Ж. Хим. фарм. пром. № 11—12, 407 (1932
25. Е. С. Жданович и Г. П. Меньшиков, ЖОХ 15, 116 (1945).
26. Г. П. Меньшиков, А. А. Григорович, А. П. Орехов, Ber. 67, 28 (1934).
27. М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон, ЖОХ 5, 1289 (1935).
28. М. И. Кабачник и А. И. Зицер, ЖОХ 10, 1007 (1940).
29. А. П. Терентьев и др., Вестник МГУ, № 6, 9 (1947).
30. М. В. Рубцов, ДАН 79, 267 (1951).
31. Ш. Т. Талипов и др., ДАН Уз. ССР, № 8, 30; № 2, 19 (1950).
32. В. В. Удовенко, М. А. Азизов и др.; ДАН Уз. ССР, № 11, 17 (1951); № 2 22 (1950); № 4, 20 (1951); № 3, 18 (1949).
33. А. С. Садыков, ЖОХ 19, 144 (1949).

* Директивы XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951— 1955 годы, Из-во «Правда», 1952, стр. 29.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

И. П. ЦУКЕРВАНИК

О РЕАКЦИЯХ АЦЕТИЛЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ*

В современной синтетической химии ацетилен приобрел огромное значение. На основе классических работ Кучерова, Фаворского, Зелинского и многих других русских и советских химиков в промышленных синтезах широко используются различные реакции ацетилена с неорганическими и органическими веществами. Несмотря на большое число исследований в области химии ацетилена, до сих пор остаются еще неизученными некоторые его особенности в известных синтезах. В частности, не разрешена проблема о характере взаимодействия ацетилена с ароматическими соединениями; иначе говоря, не выяснен вопрос о реакциях алкилирования ароматического ядра ацетиленом. Для сопоставления следует отметить, что с этиленом и его гомологами такое алкилирование очень хорошо изучено и в больших масштабах используется в промышленности. Мы избрали для разработки данную проблему, так как она примыкает к давно ведущимся нами исследованиям реакций алкилирования ароматического ядра.

Ацетилен, содержащий тройную связь, можно рассматривать как вещество, последовательно реагирующее с разрывом кратных связей. В первой стадии должны получаться винильные ароматические соединения, во второй — диарилэтаны:

$$CH \equiv CH + ArH \rightarrow ArCH = CH_2 \qquad (1)$$

$$CH \equiv CH + 2ArH \rightarrow (Ar)_2CH - CH_3 \qquad (2)$$

Последовательность присоединения к ацетилену хорошо известна для многих других его реакций, естественно ожидать, что и в данном случае возможны приведенные в схеме процессы. Поэтому ацетилен следует сравнивать с двухфункциональными реагентами (например с дигалоидопроизводными, гликолями, галоидогидринами и т. п.), которые алкилируют последовательно или одновременно своими функциональными группами. Возможность управления реакциями определяется правильным выбором условий, на основе изучения характера взаимного влияния атомов и групп в молекулах органических соединений, участвующих и образующихся в синтезе.

В ряде наших прежних работ была показана возможность управления ходом алкилирования двухфункциональными соединениями [1, 2]. Для данной проблемы наиболее близка работа по изучению конденсаций бензола и анизола с виниловыми эфирами [3]. Несмотря на легкость полимеризации и гидролиза этих эфиров в присутствии хлористого алюминия удалось подобрать условия, при которых реакции шли по двойной связи. С бензолом получен α-фенилэтилбутиловый эфир:

$$CH_2 = CH - OC_4H_9 + C_6H_5H \xrightarrow{AlCl_3} CH_3 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - OC_4H_9.$$

* Доклад на объединенной сессии Отделения химических наук АН СССР и Академии наук Узбекской ССР 25. X. 1952, Ташкент.

Мы сочли необходимым остановиться на вышеизложенном для того, чтобы отметить связь поставленной проблемы с нашими другими работами, дающими много материала к разрешению данной задачи. Это введение необходимо также и потому, что нередко в литературе высказывается необоснованный и неверный взгляд относительно невозможности присоединения к ацетилену одной молекулы бензола и его производных. Детальное рассмотрение литературы по данному вопросу дано нами ранее [4].

Практические перспективы осуществления реакций алкилирования ароматического ядра ацетиленом очень велики. Винилбензолы являются важнейшим сырьем в производствах синтетического каучука и пластмасс. Несколько прежних работ, выполненных в этом направлении, дали отрицательные результаты. Не только не удалось получить винилбензолы, но и диарилэтаны выделены были с хорошими выходами лишь в единичных случаях (дитолилэтан). Конденсации ацетилена с бензолом либо протекают очень неглубоко, либо дают высокополимерные нерастворимые смолы, не являющиеся обычными полистиролами. На основе своих экспериментальных результатов одни авторы считают, что ацетилен реагирует только сразу с двумя молекулами ароматического соединения [5], другие пытаются обосновать образование нерастворимых смол особым состоянием промежуточного винильного соединения («протостирол») [6]. Следует отметить, что в одной из давних работ [7] сообщалось о получении стирола как основного продукта при конденсации бензола с ацетиленом. Никому из последующих авторов не удалось подтвердить эти данные.

Мы начали изучение конденсаций ацетилена с бензолом, выясняя возможность использования различных катализаторов и влияние разных условий на ход реакций. Затем проведена большая серия опытов с толуолом, нафталином, анизолом, хлорбензолом и диметиланилином. Реакции проводились не только с ацетиленом, но также с хлористым винилом и уксусным альдегидом. Оказалось, что действительно в обычных условиях алкилирования либо образуются нерастворимые смолы (с активным хлористым алюминием при 60—80°), либо малые выходы диарилэтанов (с увлажненным хлористым алюминием при 20—40°). В реакциях с бензолом, кроме 1,1-дифенилэтана, выделены вторичные продукты: этилбензол, 9,10-диметилантрацен и высококипящие смолообразные вещества. Конденсации с нафталином, анизолом и хлорбензолом в этой серии опытов дали нам отрицательные результаты [8].

В дальнейшем, проводя конденсации с бензолом, мы применили введение различных добавок к хлористому алюминию с целью несколько ослабить его активность. Оказалось, что добавки хлорного железа и некоторых других веществ повышают относительный выход низкокипящих продуктов (100—150°). В этих продуктах обнаружен стирол, который был выделен и идентифицирован. В отдельных опытах выходы стирола достигали 15% от суммы полученных продуктов. Кроме того, из высококипящих фракций был выделен дистирол [9].

Таким образом, нами доказана принципиальная возможность получения винильных ароматических соединений при алкилировании ацетиленом. Однако общие выходы продуктов оставались низкими. Чтобы их повысить, надо было проводить конденсации с активным катализатором при повышенных температурах, но избегать образования нерастворимых смол. Эти смолы могли быть продуктами поликонденсации диарилэтанов. Условия и механизм процесса поликонденсации жирноароматических соединений детально изучены Коршаком и сотрудниками [10]. Для наших реакций особенно близки конденсации бензола с дихлорэтаном, приводящие к нерастворимой высокополимерной смоле, аналогичной по внешним признакам нашим смолам. По данным Коршака и сотрудников, главным условием для протекания таких поликонденсаций является избыток дихлорэтана; при избытке же бензола образуется дибензил. Мы установили, что 1,1-дифенилэтан с избытком дихлорэтана также дает

нерастворимую смолу. Вновь изучив конденсации дихлорэтана с бензолом, мы нашли ряд дополнительных условий, способствующих получению высоких выходов дибензила.

На основе всех этих данных мы стали проводить алкилирование ацетиленом очень больших избытков ароматического соединения с уменьшенными количествами хлористого алюминия при 40—60°. В этих условиях нерастворимые смолы не образуются совсем, выходы диарилэтанов резко возрастают. Получен 1,1-дифенилэтан с выходом до 55% от теории по поглощенному ацетилену; хлорбензол дал ди-(*p*-хлорфенил)-этан, выход которого превышает 75% от теории; с анизолом получен дианизилэтан с выходом ~75%. В последнем случае показана также возможность использования хлористого алюминия, активированного добавками хлорной ртути [11]. Детально изучены конденсации диметиланилина с ацетиленом, уксусным альдегидом и хлористым винилом. Удалось получить с выходом до 50% от теории ди-(*p*-диметиламинофенил)-этан. В этом синтезе обнаружена возможность протекания аномальной окислительной конденсации, приводящей к аминопроизводным дифенилметана и трифенилметана [12].

Названные продукты конденсаций с хлорбензолом, анизолом и диметиланилином — очень мало изученные вещества. Исследователи получали их при таких же конденсациях лишь в виде следов. Дальнейшие работы в этом направлении, несомненно, позволят увеличить число ароматических соединений, алкилируемых ацетиленом; очевидно, также можно добиться и повышения выходов диарилэтанов.

Таким образом, в итоге изучения конденсаций ацетилена с ароматическими соединениями нам удалось, вопреки существующим литературным данным, показать возможность осуществления обеих реакций вышеприведенной схемы. Мы можем говорить о новом простом методе синтеза диарилэтанов. С другой стороны, мы имеем все основания утверждать возможность синтеза винильных ароматических соединений. Реакцией алкилирования ацетиленом можно управлять так же, как и другими аналогичными реакциями.

Одновременно с изучением различных вариантов конденсаций мы начали систематическое изучение диарилэтанов с целью использования их в различных синтезах. Мы проводили основные реакции замещения водородов ядра и боковой цепи — хлорирование, нитрование и сульфирование. Хлорирование диарилэтанов может привести к веществам, близким к ряду инсектисидов. Диарилэтаны имеют тот же углеродный скелет, как и «ДДТ». Хлорирование, а также нитрование диарилэтанов поэтому должно дать ряд новых веществ с вероятными инсектисидными свойствами:

$$CH_3C-CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4Cl \\ \diagdown C_6H_4Cl \end{matrix} \qquad H_3C-CH\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} \qquad H_3C-CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4Cl \\ \diagdown C_6H_4Cl \end{matrix}$$

«ДДТ» 1, 2-Дифенилэтан ди-(*p*-Хлорфенил)-этан

$$H_3C-CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown C_6H_4OCH_3 \end{matrix} \qquad H_3C-CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Дианизилэтан ди-(*p*-Диметиламинофенил)-этан

Проведя хлорирование дифенилэтана при нагревании и освещении, мы получили с высоким выходом трихлорпроизводное, которое при перегонке отщепляет хлористый водород и образует дифенилдихлорэтилен. Состав и строение продуктов доказаны одним из нас [13]

$$(C_6H_5)_2CH-CH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2CClCH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2C=CCl_2.$$

При нитровании дифенилэтана получен с выходом до 60% от теории ди-(*p*-нитрофенил)-этан [14]. При сульфировании дифенилэтана получена *p*-дисульфокислота.

В заключение необходимо остановиться на некоторых общих вопросах, связанных с разрабатываемой проблемой. В директивах XIX съезда КПСС указывается на необходимость разработки теоретических проблем во всех отраслях знания. В области органической химии основные теоретические задачи определены Всесоюзным совещанием по теории химического строения. В резолюции Совещания среди первоочередных задач отмечаются следующие: «Необходимо сосредоточить внимание советских ученых на углублении и расширении знаний химического строения вещества и на развитии теории взаимного влияния атомов в молекуле. Необходима разработка проблемы зависимости реакционной способности молекулы от строения и среды».

Именно эту последнюю проблему мы имеем в виду в наших работах. При изучении реакций алкилирования ароматических соединений все еще часто ограничиваются фиксированием фактов относительно возможности осуществления и направления реакций. Между тем, несомненно, что на основе глубокого знания особенностей химического строения и влияния условий можно направить синтез в ту или иную сторону. Изучение трудно поддающихся управлению реакций не только будет способствовать дальнейшему развитию органической химии в теоретическом отношении, но одновременно позволит решить ряд практически важных задач.

Институт химии
Академии наук Узб. ССР

Поступило
10. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Цукерваник, Бюлл. Ср.-Аз. гос. ун-та, вып. 25, 46—53 (1947).
2. И. П. Цукерваник, А. Д. Гребенюк, ДАН 76, 223 (1951).
3. И. П. Цукерваник, Н. Г. Симхаев, ЖОХ, 20, 310 (1950).
4. И. П. Цукерваник, Юбилейный сборник АН Узб. СССР, 198—222, Ташкент, 1950.
5. A. Cook, V. Chambers, J. Am. Chem. Soc. 43, 334 (1921).
6. J. Boeseken, A. Adler, Rec. 48, 474 (1929).
7. R. Varet, G. Vienne, Bull. Soc. Chim. de France 47, 917 (1887).
8. И. П. Цукерваник, Бюллетень АН Узб. ССР № 11 (1946); ДАН 74, 959 (1950).
9. Е. А. Павелкина, И. П. Цукерваник, ДАН Узб. ССР, № 2, 24 (1952).
10. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харченков, ДАН 56, 169 (1947); ЖОХ 18, 198 (1948).
11. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн, ЖОХ, 19, 683 (1949).
12. И. П. Цукерваник, Т. Г. Гарьковец, ДАН Узб. ССР, № 7, 8 (1949); Т. Г. Гарьковец, И. П. Цукерваник, ДАН Узб. ССР, № 7, 27 (1952).
13. И. П. Цукерваник, Л. П. Данилевский, ДАН Узб. ССР, № 10, 31 (1951)
14. И. П. Цукерваник, Л. П. Данилевский, Н. Л. Соловейчик, ДАН Узб. ССР, № 5, 18 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 54. ОБ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРОЦЕССА ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

В результате исследования кинетики процесса поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой нами было установлено, что механизм его на различных этапах изменяется коренным образом [1]. Сначала, когда в реакционной массе имеются только исходные вещества, т. е. гексаметиленгликоль и себациновая кислота, происходит их взаимодействие. В результате этого выделяется вода и образуются низкомолекулярные полиэфиры, представляющие смесь, содержащую, вероятно, следующие соединения:

$HO(CH_2)_6OOC(CH_2)_8COOH$ — кислый эфир гексаметиленгликоля и себациновой кислоты,

$HO(CH_2)_6OOC(CH_2)_8COO(CH_2)_6OH$ — дигексаметиленгликолевый эфир себациновой кислоты,

$HOOC(CH_2)_8COO(CH_2)_6OOC(CH_2)_8COOH$ — кислый эфир гексаметиленгликоля и себациновой кислоты — гексаметиленгликольдисебацинат и

$H[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_2OH$ — димер

Уже через полчаса в реакционной массе находилось 60,9% таких низкомолекулярных полиэфиров, 33% исходных веществ и только 6,1% полиэфира с молекулярным весом выше 900 (начиная от тримера и выше). Через 2,5 часа количество исходных веществ падает до ~4%, а низкомолекулярного полиэфира — до 13,3%. Однако рост молекулярного веса продолжается, из чего можно заключить, что на этом этапе реакции рост молекулы полиэфира происходит главным образом в результате взаимодействия молекул уже образовавшегося полиэфира.

Таким образом, весь процесс полиэтерификации можно разбить на два этапа, резко отличающихся друг от друга по механизму реакции: на первом этапе происходит главным образом реакция исходных веществ друг с другом, на втором этапе преобладающим является взаимодействие уже образовавшихся молекул полиэфира.

Низкомолекулярные исходные мономеры вступают в реакцию уже почти полностью на первом этапе процесса и к концу их остается настолько мало, что они уже не играют никакой роли в качестве строительного материала для образования макромолекул полиэфира. Однако их присутствие в небольших количествах крайне необходимо, так как они играют весьма существенную роль, как катализаторы процесса, так как в их отсутствие рост молекулы полиэфира сильно замедляется.

В свете этих данных представляло большой интерес исследование отдельных элементарных реакций процесса полиэтерификации, так как можно было ожидать, что их роль и значение на разных этапах процесса будут сильно меняться. На первом этапе реакции полиэтерификации основной элементарной реакцией, очевидно, является прямая этерификация, в результате взаимодействия спиртовых и гидроксильных групп,

и ее закономерности можно установить путем изучения процесса полиэтерификации на первых стадиях, как это и было сделано ранее одним из нас совместно с Рафиковым [2]. Поэтому в данном сообщении мы поставили себе задачу выяснить возможность наличия других реакций и установить их закономерности.

Мы остановились на изучении превращения тех промежуточных продуктов, которые возникают на первом этапе реакции, и подвергли исследованию дигликолевый эфир себациновой кислоты с целью установить его поведение в условиях поликонденсации и возможные пути тех превращений, которым он подвергается. Диэтиленгликолевый эфир себациновой кислоты был получен при нагревании себациновой кислоты с избытком этиленгликоля (перекристаллизованный из бензола плавился при 60°). Полученный таким образом дигликолевый эфир был подвергнут нагреванию в условиях, обычно применяемых при проведении реакции поликонденсации при температурах от 100 до 250°, в вакууме при остаточном давлении 1—2 мм рт. ст. Пробирки с образцами дигликолевого эфира нагревались различное время, изменявшееся от 1 до 30 и более часов. Применявшаяся методика опытов в остальном была та же, что и описанная ранее [3]. Образцы продуктов извлекались из пробирок и определялись их молекулярные веса по вязкости 0,5%-ных бензольных растворов. При каждой температуре проводилось два опыта — без катализатора и с 0,5% гидрата окиси лития. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поликонденсация дигликолевого эфира себациновой кислоты

Продолжительность нагревания в час.	Молекулярные веса полиэфиров, полученных при температуре					
	100°		150°		200°	
	без катализатора	с катализатором	без катализатора	с катализатором	без катализатора	с катализатором
1	—	—	197	—	520	1823
2	197	524	—	—	1100	2835
3	—	—	—	—	1288	4050
4	—	—	317	768	—	—
5	317	786	—	—	—	5377
6	—	—	550	—	2746	—
7	—	—	—	1047	—	—
8	942	1042	—	—	4644	7500
9	—	—	1012	—	—	—
10	—	—	1047	1047	4644	8520
11	942	1012	—	—	—	—
12	—	—	1047	—	5000	9393
14	—	—	1047	—	—	10022
15	—	—	—	1047	—	—
16	—	—	—	—	—	10757
17	—	—	1047	—	6076	—
18	—	—	—	—	—	11069
20	—	—	1047	—	7927	—
24	—	—	—	—	—	12360
28	—	—	—	—	8100	—

Как видно из данных табл. 1, в результате реакции происходит образование полиэфира, молекулярный вес которого тем больше, чем выше температура реакции. Эта зависимость особенно ясно видна на фиг. 1, составленной по данным табл. 1. Следует отметить, что при температуре 250° имеют место побочные реакции разложения полиэфира, поэтому значения молекулярных весов, полученные при этой температуре, являются недостоверными.

Таким образом, можно сделать вывод, что при нагревании дигликолевого эфира происходит поликонденсация, которая протекает по механизму переэтерификации за счет взаимодействия гидроксильной группы одной молекулы с сложноэфирной связью другой, как это показано на следующей схеме:

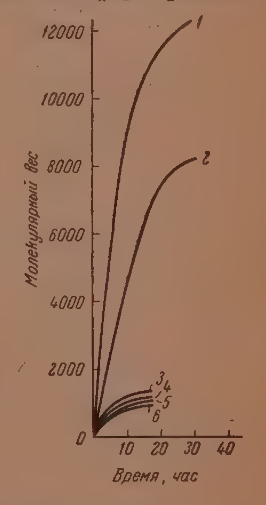
$$HOCH_2CH_2OOC(CH_2)_8CO\,\vdots\,OCH_2CH_2OH$$
$$+$$
$$H\,\vdots\,OCH_2CH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOCH_2CH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH_2OH +$$
$$+ HOCH_2CH_2OH$$

В общем виде эту реакцию поликонденсации можно изобразить следующим уравнением:

$$x\,HOCH_2CH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH_2OH \longrightarrow (x-1)\,HOCH_2CH_2OH +$$
$$+ H\,[OCH_2CH_2OOC(CH_2)_8CO-]_x OCH_2CH_2OH$$

Как видно из этого уравнения, поликонденсация происходит с одновременным выделением гликоля, который удаляется из сферы реакции, и этим способствует протеканию процесса роста молекул полиэфира. Таким образом, и в этом случае мы имеем обменную равновесную реакцию, положение равновесия которой определяется скоростью удаления низкомолекулярного продукта реакции, как и в других примерах поликонденсации [4].

Ранее нами была изучена кинетика реакции переэтерификации сложного эфира действием спирта [5]. В качестве объектов исследования



Фиг. 1. Изменение молекулярного веса от температуры: *1* — температура 200° (кат.). *2* — температура 200° (без кат.); *3* — температура 150° (кат.); *4* — температура 100° (кат.); *5* — температура 150° (без кат.); *6* — температура 100° (без кат.)

были взяты этиловый эфир стеариновой кислоты и цетиловый спирт, взаимодействие которых было исследовано при 122, 168, 183 и 250° как без катализаторов, так и в присутствии серной кислоты или цетилата натрия, которые брались в количестве 1%. В результате исследования было найдено, что скорость реакции и глубина превращения возрастают при повышении температуры. Энергия активации при 170° оказалась равной 12950 кал/моль и температурный коэффициент реакции равным 1,34. Реакция эта оказалась весьма чувствительной к катализаторам, в присутствии которых наблюдалось значительное ускорение процесса. Так, при температуре 183° без катализаторов процент превращения достигал величины 12,2%, а в присутствии цетилата натрия 35,0% и с серной кислотой 61,5%. При более низких температурах без катализаторов вообще не наблюдалось взаимодействия, в то время как с повышением температуры глубина превращения все время возрастала. Так, при температуре 250° глубина превращения без катализатора достигала 36,3%,

а с цетилатом натрия 66,6%. Эти данные, полученные на примере реакции таких низкомолекулярных веществ, как этилстеарат и цетиловый спирт [5], могут быть использованы для рассмотрения реакции поликонденсации дигликолевого эфира себациновой кислоты, так как механизм этих процессов, очевидно, одинаков. Вместе с тем, сравнение результатов исследования обеих реакций показывает их большое сходство.

Интересно было ближе изучить процесс роста цепи макромолекулы в этой реакции, чтобы иметь возможность сравнить ее с поликонденсацией гликоля и кислоты, исследованной нами ранее [1]. С этой целью образцы дигликолевого эфира себациновой кислоты нагревались в пробирках при температуре 200° и остаточном давлении 1—2 мм рт. ст. После нагревания, продолжавшегося различное время, в продукте реакции определялось содержание свободных гидроксильных групп и экстрагированием смесью петролейного эфира и этилового спирта (4,5 : 5,5) в течение двух суток при систематическом встряхивании отделялась низкомолекулярная часть полиэфира от высокомолекулярной. В контрольных опытах было установлено, что в этом растворителе растворяется полиэфир с молекулярным весом до 900. Таким образом, удавалось разделить полиэфир на две части: высокомолекулярный полиэфир с молекулярным весом более 900 и низкомолекулярный с молекулярным весом ниже 900. В табл. 2 приведены полученные результаты.

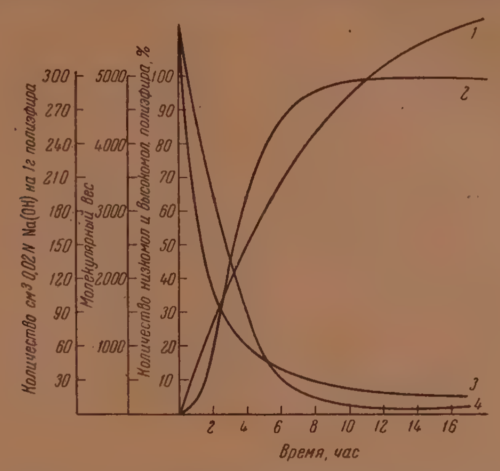
Таблица 2

Продолжительность нагревания в час	Количество мл 0,02 N едкого натра на титрование гидроксильных групп в 1 г полиэфира	Количество в %		Молекулярный вес	
		высокомолекулярного полиэфира	низкомолекулярного полиэфира	высокомолекулярного полиэфира по вязкости	высокомолекулярного полиэфира по концевым группам
0,0	334,8	0,0	100,0	—	—
0,7	213,0	2,1	97,9	997	847
2,0	97,5	24,9	75,1	1576	1449
3,0	92,5	55,9	44,1	1664	1538
6,0	41,9	91,8	8,1	2926	2857
9,0	23,8	98,2	1,8	4722	4545
12,0	21,7	98,3	1,7	5084	5000
17,0	18,0	98,3	1,7	6153	6060

Как видно из данных табл. 2, поликонденсация дигликолевого эфира протекает во времени таким образом, что сначала образуется главным образом низкомолекулярный полиэфир, который затем превращается в высокомолекулярный полиэфир. Особенно наглядно это видно на фиг. 2, построенной из данных табл. 2.

Сравнив кривую изменения содержания низкомолекулярного полиэфира *1* в реакционной смеси с кривой изменения содержания гидроксильных групп *2*, можно видеть, что сначала происходит более быстрое падение содержания гидроксильных групп, а затем более резко падает содержание низкомолекулярного полиэфира. Это объясняется, очевидно, тем, что вначале выделяется большое количество этиленгликоля, а в последних этапах реакции, когда реагируют более длинные цепи, удельный вес этого процесса сильно уменьшается. Кривая содержания высокомолекулярного полиэфира *3* быстро поднимается в первые 6 час. и затем изменяется очень медленно, в то время как кривая роста молекулярного веса *4* продолжает быстро подниматься и после этого. Отсюда следует заключить, что дальнейший рост молекул происходит не за счет мономера, которого остается очень мало, так же как и низкомолекулярного полиэфира, а за счет взаимодействия молекул высокомолекулярного полиэфира.

Таким образом, картина, наблюдаемая в случае поликонденсации дигликолевого эфира, весьма сходна с той, которая наблюдается в случае поликонденсации гликоля с дикарбоновой кислотой, как это было установлено нами ранее [1]. Такое большое сходство в течении реакции обра-



Фиг. 2. *1* — изменение молекулярного веса по вязкости; *2* — изменение количества высокомолекулярного полиэфира; *3* — изменение количества 0,02 *N* Na(OH) в см³ на титрование гидроксильных групп в 1 г полиэфира; *4* — изменение количества низкомолекулярного полиэфира

зования полиэфира из этих различных исходных веществ дает основание считать, что имеются достаточно глубокие причины, вызывающие его. Повидимому, можно допустить, что в реакции поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами рост молекулы на втором этапе реакции происходит путем реакции переэтерификации, так же как это имеет место в случае поликонденсации дигликолевого эфира, а не посредством взаимодействия концевых гидроксильных и карбоксильных групп, концентрация которых к этому моменту становится уже весьма небольшой.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены элементарные реакции процесса полиэтерификации и показано различие механизма роста молекулы на разных этапах реакции.

2. Исследована поликонденсация дигликолевого эфира себациновой кислоты.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ДАН 77, 277 (1951).
2. С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, ДАН 64, 211 (1949).
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 1109 (1952).
4. В. В. Коршак, Усп. хим. 21, 132 (1952).
5. В. В. Коршак и С. В. Виноградов Изв. АН СССР, ОХН № 1, 63 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 57. О СПОСОБНОСТИ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

В предыдущем сообщении нами был рассмотрен вопрос о влиянии стереохимических факторов на способность к полимеризации галоидозамещенных этиленов [1]. В результате этого исследования была доказана на опыте правильность высказанного одним из нас предположения о том, что пространственные препятствия полимеризации возникают при наличии в молекуле замещенного этилена большого числа заместителей, имеющих значительные размеры [2].

Оказалось, что в случае галоидозамещенных этиленов пространственные препятствия возникают лишь при наличии трех или четырех заместителей или даже двух, но расположенных симметрично. Если же два атома галоида расположены несимметрично по отношению к двойной связи, то вызываемый ими эффект экранирования не настолько велик, чтобы помешать их полимеризации, и поэтому все соединения этого типа, как фтористый, хлористый, бромистый и иодистый винилидены, крайне легко полимеризуются [1].

Еще ранее одним из нас совместно с Самплавской было предложено объяснение того факта, который наблюдали Лебедев [3], Белов [4] и другие исследователи [5], что несимметричный дифенилэтилен, имеющий тоже лишь два заместителя, образует только димер и не дает полимера [5]. В этом случае причину раннего прекращения начавшейся реакции полимеризации можно видеть в возникновении больших пространственных напряжений в молекуле того промежуточного продукта, который образуется при соединении друг с другом двух молекул мономера. Ниже приведена схема реакции димеризации 1,1-дифенилэтилена, предложенная ранее [5]:

$$(C_6H_5)_2C=CH_2 \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H}\quad\text{H H}\quad\text{H} \\ \text{C}\quad\text{C} \\ \text{C}\quad\text{C} \\ C_6H_5\quad C_6H_5\ C_6H_5\quad C_6H_5 \end{array} \right] \rightarrow$$

(II)

$$\rightarrow (C_6H_5)_2\overset{\displaystyle CH_2-C(C_6H_5)_2}{\overset{|\qquad\quad |}{C\text{——}CH_2}}$$

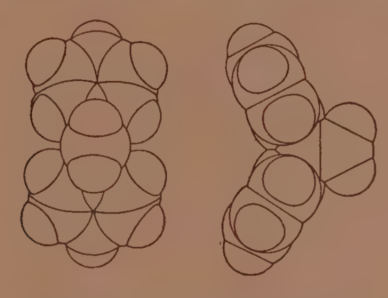
(III)

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C=CH-\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH_3}{C}(C_6H_5)_2 \rightarrow$$

(IV)

(V) — индан: C_6H_4, кольцо с $\overset{CH_3}{C}-C_6H_5$, CH_2 и $C(C_6H_5)_2$

Таким образом, первый этап реакции заключается в образовании бирадикала-димера (II). Этот промежуточный продукт является чрезвычайно неустойчивым и реакционноспособным, как и все свободные радикалы, являющиеся промежуточными продуктами реакции радикальной полимеризации. Обычно, в случае других полимеризующихся соединений, реакция продолжается далее, и к продукту типа (II) присоединяется третья, четвертая и т. д. молекулы, образуя в конце концов длинную молекулу высокополимера. В данном случае этого не происходит вследствие воздействия стереохимических факторов. Большой объем фенильных групп, связанных с 1 и 3 углеродными атомами, исключает возможность обычного зигзагообразного расположения углеродных атомов, как это изображено на схеме у продукта (II), а заставляет их расположиться либо в одной плоскости с образованием бутанового цикла (III), либо приводит к искажению валентных углов и изомеризации в стабильную структуру 1,1,3,3-тетрафенилбутена-1 (IV), который легко изомеризуется в 1,1,3-трифенил-3-метилгидринден (V). Легко понять, что при-



Фиг. 1. Стереохимическая модель молекулы 1,1-дифенилэтилена

чиной больших пространственных напряжений должны являться фенильные группы, если учесть большой объем, занимаемый ими, как это ясно видно из фиг. 1, где изображена стереохимическая модель 1,1-дифенилэтилена.

То, что димеризация несимметричного дифенилэтилена имеет в своей основе влияния стереохимического порядка, а не какого-либо другого, видно из сопоставления свойств этого соединения со свойствами изобутилена, полимеризация которого изучалась еще в 1873 г. Бутлеровым [6]. Известно, что в присутствии ионных катализаторов при низких температурах изобутилен дает весьма высокомолекулярный полимер [7]. Увеличение объема даже одного из заместителей существенным образом сказывается на способности к полимеризации. Так, α-метилстирол вследствие большого размера одного из заместителей уже потерял способность к радикальной полимеризации под воздействием тепла, света и перекисей и способен давать полимер под воздействием ионных катализаторов, которые, как известно, являются более активными и способны преодолевать пространственные препятствия лучше, чем инициаторы радикальной полимеризации, как это было объяснено нами ранее [8]. В связи с этим было весьма интересно выяснить вопрос о том, как скажется на способности к полимеризации несимметричного дифенилэтилена изменение расположения или строения его заместителей. С этой целью нами была исследована способность к полимеризации дифениленэтилена.

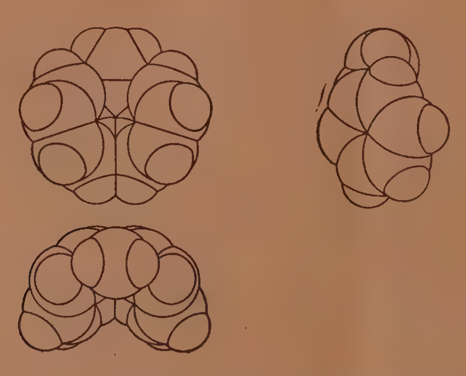
В литературе имеется указание на то, что дифениленэтилен способен полимеризоваться при нагревании [9]. Однако условия полимеризации и свойства полимера подробно не описаны и поэтому исследование этого соединения представляло определений интерес.

Дифениленэтилен был получен нами дегидратацией 9-метилфлюоренола, который был синтезирован из флюоренона и метилмагнийиодида по схеме:

$$n\,(\text{флюоренон, CO}) \xrightarrow[\text{Mg}]{CH_3J} n\,(\text{9-метилфлюоренол, } C(CH_3)OH) \xrightarrow[-H_2O]{KHSO_4} \left[-C-CH_2- \right]_n$$

Образующийся при дегидратации 9-метилфлюоренола дифениленэтилен сразу же полимеризуется, и выделить мономер ни в одном из опытов нам не удалось. Полимер дифениленэтилена после переосаждения получился в виде белого порошка, хорошо растворимого в бензоле и толуоле и не растворимого в спирте, эфире и воде. Полифениленэтилен размягчается при температуре 155—165°.

Таким образом, несмотря на большое сходство в строении дифениленэтилена и 1,1-дифенилэтилена, имеется разительное отличие в их способности к полимеризации, которое совершенно непонятно на первый взгляд. Если же рассмотреть стереохимическую модель дифениленэтилена, изображенную на фиг. 2, и сравнить ее с моделью 1,1-дифенилэтилена, изображенной на фиг. 1, то легко видеть огромную разницу в строении этих соединений.



Фиг. 2. Стереохимическая модель молекулы дифениленэтилена

В то время как у 1,1-дифенилэтилена обе его фенильные группы совершенно свободны и могут легко вращаться, отчего занимаемое ими пространство еще более увеличивается, в молекуле дифениленэтилена, благодаря наличию связи между фениленовыми группами, последние расположены весьма компактно и лишены способности к вращению вокруг связи с этиленовыми углеродами, поэтому они не создают столь больших пространственных препятствий, как те, с какими мы встречаемся у 1,1-дифенилэтилена.

Нужно добавить, что у 1,1-дифенилэтилена фенильные группы сильно экранируют этиленовые атомы углерода, активно участвующие в процессе полимеризации, и затрудняют их соприкосновение, а пространственные напряжения, возникающие в молекуле димера, в результате отталкивания больших фенильных групп друг от друга приводят к изомеризации этого бирадикала, вызывающей, в конечном счете, обрыв цепи растущей молекулы на стадии димера, как это было показано на схеме (стр. 542).

В противоположность этому у дифениленэтилена фениленовые группы расположены таким образом, что атомы углерода, между которыми возникает новая связь при полимеризации, оказываются легко доступными и поэтому рост цепи происходит без всяких затруднений и приводит к образованию высокомолекулярного продукта. В этом случае, очевидно, нет заметного эффекта экранирования, который создавал бы препятствия для полимеризации дифениленэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Флюоренон

В колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 40 г флюорена и 80 мл уксусной кислоты и нагревают до спокойного кипения [10]. Затем медленно приливают раствор, содержащий 135 г бихромата калия в теплой смеси 160 мл уксусной кислоты и 40 мл воды. Во время прибавления раствора бихромата нагревание прекращают, так как смесь кипит за счет теплоты реакции. Когда весь бихромат прибавлен, кипятят еще 3 часа. Затем реакционную массу выливают в ледяную воду и дают постоять 3 часа, после чего фильтруют через матерчатый фильтр, осадок промывают сначала разбавленной серной кислотой, а затем несколько раз водой и сушат на воздухе.

Воздушно-сухой флюоренон помещают в колбу Кляйзена и перегоняют под вакуумом, собирая в колбу Вюрца, до появления ярко оранжевого масла. Для очистки от флюорена флюоренон растворяют в бензоле, число миллилитров которого приблизительно равно числу грамм флюоренона, и раствор выливают в двойной объем петролейного эфира. Выпавший в виде крупных кристаллов флюоренон отсасывают. Выход 33,7 г, или 73% от теории. Флюоренон плавится при 83—84°.

9-Метилфлюоренол

В колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, получают метилмагнийиодид из 2,4 г магния и 14,2 г иодистого метила в 50 мл абсолютного эфира [11]. К полученному раствору метилмагнийиодида приливают при охлаждении раствор 18 г флюоренона в 50 мл эфира. После того как весь раствор флюоренона прилит, в колбу бросают несколько кусочков льда и выливают реакционную массу в разбавленную серную кислоту. Эфирный слой отделяют, промывают несколько раз водой, сушат сульфатом натрия и отгоняют эфир. Остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 10,3 г, т. е. 52,5% от теории.

9-Метилфлюоренол представляет белые кристаллы, плавящиеся при температуре 176—177°.

Полидифениленэтилен

9,8 г 9-метилфлюоренола помещают в колбу и, добавив 1 г прокаленного бисульфата калия и немного гидрохинона, нагревают до 160—170°. Образовавшийся твердый полимер растворяют в бензоле, промывают водой, сушат сульфатом натрия и осаждают, выливая в избыток метилового спирта. Полидифениленэтилен представляет собой белый порошок, плавящийся при температуре 155—165°; хорошо растворим в бензоле и толуоле и не растворим в спирте, эфире и воде. Выход полимера 53,03% от теории. Молекулярный вес по вязкости бензольного раствора 4890.

Найдено %: C 93,80; 93,50; H 6,07; 6,08
$C_{14}H_{10}$ Вычислено %: C 94,34; H 5,65

ВЫВОДЫ

1. Дано объяснение отсутствию пространственных препятствий для полимеризации у дифениленэтилена, как результат компактного расположения фениленовых групп в его молекуле.

2. Рассмотрены стереохимические модели дифениленэтилена и 1,1-дифенилэтилена и дано объяснение их различного поведения в реакции полимеризации.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 344 (1953).
2. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 269 (1949).
3. С. В. Лебедев, ЖРХО 54, 224 (1923).
4. В. Н. Белов и В. М. Лебедев, ЖОХ 11, 747, (1941).
5. В. В. Коршак и К. К. Самплавская, ЖОХ 18, 1470 (1948).
6. А. М. Бутлеров, ЖРФХО 5, 187, 302 (1873).
7. H. L. Fischer, Ind. Eng. Chem. 34, 202 (1942).
8. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ДАН 78, 1145 (1951).
9. H. Wieland, F. Reindel, A. Ferrer, Ber. 55, 1313 (1922).
10. E. Huntress, E. Hersberg, J. Cliff, J. Am. Chem. Soc. 53, 2720 (1930).
11. F. Ullman, R. Wurstenberger, Ber. 38, 4107 (1905).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 58. О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПРЕПЯТСТВИЯХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ В ЯДРЕ СТИРОЛОВ

В предыдущем сообщении мы рассмотрели вопрос о влиянии стерео-химических факторов на способность к полимеризации в ряду несимме-тричных дизамещенных этиленов и установили причины, почему дифенил-этилен дает лишь димер, в то время как дифениленэтилен очень легко олимеризуется [1]. Представлялось интересным также изучение про-странственных препятствий, вызываемых заместителями в ядре стирола, что и является содержанием данной статьи.

Впервые систематическое изучение способности замещенных стиролов к полимеризации было проведено Шорыгиным и Шорыгиной [2]. Они исследовали полимеризацию *o*-, *m*- и *p*-метилстиролов, *o*- и *p*-аминости-ролов, *o*- и *p*-метоксистиролов, *o*- и *p*-бромстиролов и других стиролов и установили, что названные стиролы легко полимеризуются при нагре-вании в течение 3 час. при 170—175° или в течение 150 час. при 100°. Впоследствии было получено большое количество замещенных в ядре стиролов и установлено, что введение заместителей любого размера в мета- или параположение не создает препятствий для полимеризации. Так, опи-сана полимеризация *m*- и *p*-бутилстиролов [3] и *m*- и *p*-циклогексилсти-ролов [3], хлорстиролов [4], *p*-цианстирола [5], *m*- и *p*-иодстиролов [6], *p*-карбоксистирола [7] и др. [8]. Не создает препятствий процессу поли-меризации и наличие одного заместителя в ортоположении, даже при наличии еще одного или двух заместителей в мета- или параположении в ядре стирола. Так, способными к полимеризации оказались различные ди- и тризамещенные стиролы, имевшие заместители в 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5- и 2,4,5-, 3,4,5-положениях. Все дихлорзамещенные стиролы легко полимеризуются при облучении ультрафиолетовым светом [9]. 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-Диметилстиролы также полимеризуются под влиянием ультрафиолетового излучения [10]. 4-Хлор-3-трифторметилстирол, 4-хлор-2-трифторметилстирол, 2,5-, 3,5- и 3,4-ди(трифторметил)-стиролы, 4-хлор-2,5-ди(трифторметил)-стирол и 4-хлор-3,5-ди(трифторметил)-стирол легко полимеризуются в присутствии перекисей [11], а 5-изопропил-4-мет-окси-2-метилстирол — под влиянием ультрафиолетового света [12].

Только при наличии двух заместителей в ортоположении возникают пространственные препятствия для полимеризации, как это мы наблю-дали на примере 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола, который почти полностью потерял способность к радикальной полимеризации, сохранив, однако, способность к ионной полимеризации [13]. 2,4,6-Триметилстирол также дает низкомолекулярный полимер в результате нагревания в те-чение нескольких дней при температуре 200° [14]. В случае больших размеров ортозаместителей, как, например, 2,4,6-три(трифторметил)-сти-рол [15] и 2,4,6-тринитростирол [16], стиролы оказываются совершенно не способными к полимеризации. Хотя в последнем случае неясно, в чем причина этого явления, и можно думать, что она не только пространствен-

ного порядка, так как *m*-нитростирол тоже не полимеризуется [17], по-видимому, вследствие ингибирующего действия, свойственного нитросоединениям. Наконец, нужно отметить, что 2,6-дихлорстирол легко полимеризуется при облучении ультрафиолетовым светом [18].

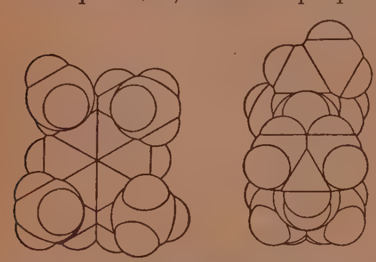
Таким образом, имеющийся в литературе материал свидетельствует о том, что заместители в мета- и параположении не создают пространственных препятствий, в то время как наличие двух заместителей в ортоположении в отдельных случаях затрудняет полимеризацию дизамещенного стирола. Один заместитель в ортоположении, как правило, не мешает полимеризации.

Мы поставили своей задачей выяснение причин и характера действия ортозаместителей в молекуле стирола, для чего нами были синтезированы 2,4,5-триизопропилстирол и 2,6-диметоксистирол. 2,4,5-Триизопропилстирол * был получен из 1,2,4-триизопропилбензола, который действием хлористого ацетила в присутствии хлористого алюминия был превращен в 2,4,5-триизопропилацетофенон. Полученный этим путем 2,4,5-триизопропилацетофенон при помощи изопропилата алюминия был восстановлен в 2,4,5-триизопропилфенилметилкарбинол, а последний нагреванием с бисульфатом калия превращен в 2,4,5-триизопропилстирол:

$$(CH_3)_2HC-C_6H_3[CH(CH_3)_2]_2 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl} (CH_3)_2HC-C_6H_2(COCH_3)[CH(CH_3)_2]_2 \xrightarrow{[(CH_3)_2CHO]_3Al}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2HC-C_6H_2(CH(OH)CH_3)[CH(CH_3)_2]_2 \xrightarrow[-H_2O]{KHSO_4} (CH_3)_2HC-C_6H_2(CH=CH_2)[CH(CH_3)_2]_2$$

2,4,5-Триизопропилстирол оказался веществом, весьма склонным к полимеризации, и легко превращался в полимер при нагревании в течение 4 час. при 100° и даже при стоянии при комнатной температуре в течение 2 месяцев. После переосаждения был получен полимер в виде белого порошка, размягчавшегося при температуре 180—195°, с молекулярным весом 10800 для полимера, полученного при 100°, и 22700 для полимера, полученного при комнатной температуре.



Фиг. 1. Стереохимическая модель молекулы 1,4,5-триизопропилстирола.

Таким образом, можно сделать вывод, что наличие в ядре стирола в ортоположении одного, даже такого большого заместителя, как изопропильная группа, не препятствует полимеризации. На фиг. 1 изображена стереохимическая модель молекулы 2,4,5-триизопропилстирола.

Из этой фигуры видно, что свободное вращение винильной группы несколько ограничено присутствием в ортоположении изопропильной группы, но все же винильная группа вполне доступна для соприкосновения с винильной группой другой молекулы мономера, что и необходимо для успешного протекания полимеризации.

* Структура 2,4,5-триизопропилстирола, синтезированного нами, экспериментально подтверждена не была, однако является наиболее вероятной, так как в описанных в литературе случаях введения ацетильной группы в 1,2,4-триалкилбензолы были получены 2,4,5-триалкилацетофеноны [25].

2,6-Диметоксистирол был получен в результате длинного ряда превращений из 7-окси-4-метилкумарина. Последний был получен из резорцина и ацетоуксусного эфира в присутствии концентрированной серной кислоты. Ацетилирование 7-окси-4-метилкумарина до 7-ацетокси-4-метилкумарина, перегруппировка ацетоксипроизводного по Фрису и гидролиз продукта перегруппировки приводит к получению 2-ацетилрезорцина. Метилирование 2-ацетилрезорцина диметилсульфатом, восстановление диметоксиацетофенона изопропилатом алюминия и дегидратации образовавшегося карбинола привела в результате к образованию 2,6-диметоксистирола, который сразу же полимеризуется. Схема реакции получения 2,6-диметоксистирола изображена ниже:

$$\text{HO–}C_6H_4\text{–OH} \xrightarrow{CH_3COCH_2COOC_2H_5} \text{7-окси-4-метилкумарин} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$$

$$\rightarrow \text{7-ацетокси-4-метилкумарин } (CH_3COO\text{–}) \xrightarrow{AlCl_3} \text{8-ацетил-7-окси-4-метилкумарин } (HO\text{–}, CH_3CO\text{–}) \xrightarrow{NaOH}$$

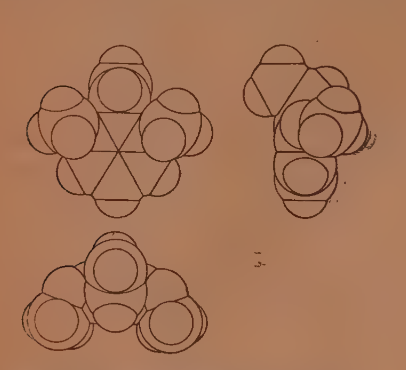
$$\rightarrow NaO\text{–}C_6H_3(COCH_3)\text{–}ONa \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} CH_3O\text{–}C_6H_3(COCH_3)\text{–}OCH_3 \xrightarrow{[(CH_3)_2CHO]_3Al}$$

$$\rightarrow \left[CH_3O\text{–}C_6H_3(H\text{–}C(CH_3)\text{–}OH)\text{–}OCH_3 \right] \rightarrow \left[CH_3O\text{–}C_6H_3(CH{=}CH_2)\text{–}OCH_3 \right] \rightarrow$$

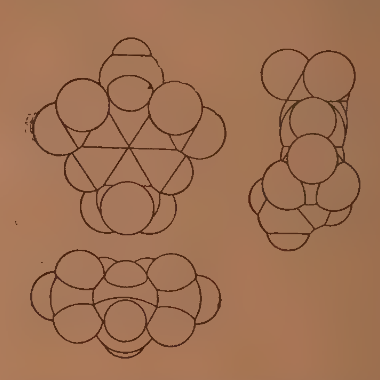
$$\rightarrow \left(\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ CH_3O\text{–}C_6H_3\text{–}OCH_3 \end{array} \right)_x$$

Поли-2,6-диметоксистирол представляет хрупкую стекловидную смолу, размягчающуюся при 78—82°, с молекулярным весом 3000. Нам не удалось ни в одном из многочисленных опытов получить 2,6-диметоксистирол в мономерной форме, хотя много раз восстановление проводилось металлическим натрием в этиловом спирте и мы старались точно выполнять условия синтеза этого стирола, описанные Шамшуриным [19]. Такая, на первый взгляд неожиданная, склонность к полимеризации 2,6-диметоксистирола сильно отличает его от ранее исследованного нами 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола, хотя размер метоксильной группы должен быть больше, чем метильной, и можно было ожидать, что и 2,6-диметоксистирол также потеряет способность к радикальной полимеризации. Найти причины этого различия можно лишь на основании рассмотрения стереохимических моделей молекул 2,6-диметоксистирола и 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола, которые изображены на фиг. 2 и 3.

Как видно из этих фигур, имеется большое различие между этими соединениями. В случае 2,6-диметоксистирола метоксигруппы, находящиеся в ортоположении, способны вращаться и располагаться таким образом, что они совершенно не препятствуют свободному вращению винильной группы и не экранируют ее, т. е. не создают пространственных препятствий для полимеризации. Атом же кислорода, расположенный в непосредственной близости к винильной группе, лишь немного больше атома водорода (радиус первого равен 1,4, а второго 1,2Å) и меньше атома хлора



Фиг. 2. Стереохимическая модель молекулы 2,6-диметоксистирола



Фиг. 3. Стереохимическая модель молекулы 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола

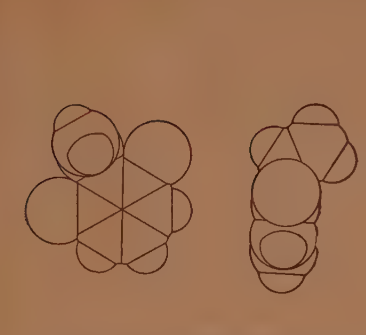
(радиус 1,7Å), и еще меньше метильной группы (радиус >1,7 Å), поэтому сам атом кислорода также не препятствует вращению винильной группы и не создает ни эффекта экранирования, ни эффекта блокирования. С другой стороны, наличие метоксильной группы, как это ранее наблюдал один из нас совместно с Колесниковым и Краковной [20] на примере 2-метокси-1-винилнафталина, приводит к поляризации винильной группы, а два атома кислорода должны еще сильнее поляризовать двойную связь винильной группы и тем увеличивать ее реакционноспособность, как это изображено на следующей схеме:

$\overset{\oplus}{C}H=\overset{\ominus}{C}H_2$

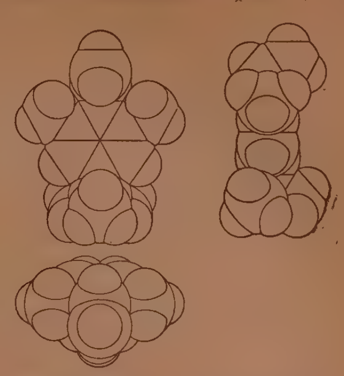
CH_3O — (бензольное кольцо) — OCH_3

При рассмотрении схемы молекулы 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола мы наблюдаем другую картину. Две метильные группы в ортоположении берут винильную группу как бы в клещи и не позволяют соприкасаться с атомами углерода другой молекулы, что необходимо для успешного осуществления процесса полимеризации. Такой эффект мы предлагаем называть «эффектом блокирования», в отличие от эффекта экранирования, вызываемого заместителями, находящимися непосредственно у углеродных атомов винильной группы [21]. Естественно, что влияние эффекта блокирования тем больше, чем больше размер ортозаместителей. Поэтому вполне понятно наличие способности к полимеризации у 2,6-дихлорстирола и отсутствие способности к полимеризации у 2,4,6-три(трифторметил)-

стирола, так как размер трифторметильных групп гораздо больше, чем атомов хлора или метильных групп, как это легко видеть на фиг. 3, 4 и 5.



Фиг. 4. Стереохимическая модель молекулы 2,6-дихлорстирола



Фиг. 5. Стереохимическая модель молекулы 2, 4, 6-три (трифторметил)стирола

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4,5-Триизопропилацетофенон

К смеси 30 г 1,2,4-триизопропилбензола, 15 г хлористого ацетила и 100 мл тетрахлорэтана прибавляют при охлаждении небольшими порциями 25 г хлористого алюминия. Смесь оставляют на ночь, после чего нагревают на водяной бане в течение часа и затем разлагают, выливая в разбавленную соляную кислоту. Органический слой отделяют в делительной воронке, промывают несколько раз водой и сушат сульфатом натрия. Затем отгоняют тетрахлорэтан и остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию, переходящую между 156—162° при 25 мм рт. ст., и перекристаллизовывают ее из спирта. Выход 22,5 г, т. е. 62,1% от теории. 2,4,5-Триизопропилацетофенон представляет длинные белые иглы с резким запахом ладана, плавящиеся при 106—107°.

Найдено %: C 82,78; 82,60; H 10,76; 10,63
$C_{17}H_{26}O$. Вычислено %: C 82,86; H 10,64

2,4,5-Триизопропилфенилметилкарбинол

В круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником, вносят 200 мл абсолютного изопропилового спирта, 2,5 г амальгамированного алюминия и 0,5 г сулемы. После этого колбу нагревают на водяной бане до кипения и прибавляют 2 мл четыреххлористого углерода. Почти сразу начинается бурная реакция, поэтому колбу охлаждают холодной водой до тех пор, пока реакция не замедлится. После этого реакция протекает почти до конца без подогрева; лишь в конце нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения алюминия.

К горячему раствору изопропилата алюминия в изопропиловом спирте прибавляют 10 г 2,4,5-триизопропилацетофенона и кипятят в течение 3 час. Затем обратный холодильник заменяют на прямой и отгоняют изопропиловый спирт и ацетон. Оставшуюся массу выливают в воду, подкисленную соляной кислотой, и приливают 50 мл бензола. Бензольный раствор отделяют, промывают водой, сушат сульфатом натрия и отгоняют бензол. 2,4,5-Триизопропилфенилметилкарбинол перегоняют в вакууме, собирая фракцию, переходящую между 126—129° при 3 мм рт. ст. Выход 58,03% от теоретического. 2,4,5-Триизопропилфенилметилкарбинол после

перекристаллизации из эфира представляет белые иголочки, плавящиеся при 93—94°.

Найдено %: C 81,90; 81,69; H 11,30; 11,38
$C_{17}H_{18}O$. Вычислено %: C 82,29; H 11,36

Фенилуретан 2,4,5-триизопропилфенилметилкарбинола

К 2 г 2,4,5-триизопропилфенилметилкарбинола, растворенным в 20 мл абсолютного бензола, приливают 1 г фенилизоцианата и смесь кипятят в течение получаса. Затем бензол отгоняют и фенилуретан перекристаллизовывают из спирта. Выход 2,47 г, или 82,6% от теории. Фенилуретан 2,4,5-триизопропилфенилметилкарбинола представляет мелкие белые иголочки, плавящиеся при 180—180,5°.

Найдено %: C 78,17; 78,35; H 9,10; 8,92; N 3,96; 3,87
$C_{24}H_{93}O_2N$ Вычислено %: C 78,47; H 8,99: N 3,81

2,4,5-Триизопропилстирол

В колбу Клайзена помещают 13 г 2,4,5-триизопропилфенилметилкарбинола и 2 г бисульфата калия и перегоняют под вакуумом так, чтобы стирол отгонялся при температуре 160—200°. Собранный стирол сушат сульфатом натрия и еще раз перегоняют под вакуумом.

2,4,5-Триизопропилстирол кипит при 165—166° при 75 мм рт. ст. Выход 7,6 г, т. е. 63,12% от теории; d_4^{20} 0,9018; n_D^{20} 1,5075, MR_D 75,09. Вычислено MR_D 76,89.

Найдено %: C 88,28; 88,41; H 11,18; 11,31
$C_{17}H_{26}$. Вычислено %: C 88,62; H 11,36

Полимеризация 2,4,5-триизопропилстирола

1 г 2,4,5-триизопропилстирола помещали в ампулу и удаляли из последней воздух многократным промыванием азотом. Запаянная ампула помещалась в кипящую водяную баню и нагревалась в течение 4 час. После этого ампула вскрывалась, полимер переосаждался выливанием бензольного раствора в метиловый спирт и сушился. Молекулярный вес по вязкости оказался равным 10800. Другой образец стирола был оставлен стоять при комнатной температуре в течение 2 месяцев. Молекулярный вес этого полимера 22700.

Найдено %: C 88,16; 88,50; H 11,12; 11,28
$C_{17}H_{26}$. Вычислено %: C 88,62; H 11,36

7-Окси-4-метилкумарин

К 450 г серной кислоты (уд. вес 1,84), охлажденной в охладительной смеси, приливают при перемешивании смесь 110 г резорцина и 130 г ацетоуксусного эфира так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 0°. После прибавления всей смеси оставляют стоять при 0°, 4 часа периодически перемешивая, после чего по каплям при энергичном перемешивании выливают реакционную массу в смесь льда и воды. Образовавшийся светложелтый осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат на воздухе. Воздушно-сухой продукт растворяют в разбавленной щелочи и высаживают соляной кислотой [22]. Выход 162,3 г, т. е. 92,21% от теории. 7-Окси-4-метилкумарин после перекристаллизации из спирта представляет светложелтый порошок, плавящийся при 188—188,5°.

Найдено %: C 68,07; 67,86; H 4,31; 4,48
$C_{10}H_8O_3$. Вычислено %: C 68,17; H 4,57

7-Ацетокси-4-метилкумарин

К смеси 30 г щелочи, 100 мл воды и 500 г льда прибавляется 88 г. 7-окси-4-метилкумарина. К раствору кумарина, содержащему еще некоторое количество льда, приливается 60 г уксусного ангидрида, колбу закрывают пробкой и энергично встряхивают. Ацетат, выпавший в виде белой массы, отфильтровывают, промывают несколько раз водой и сушат на воздухе [22]. Выход 96,3 г, что составляет 95,73% от теории. 7-Ацетокси-4-метилкумарин после перекристаллизации из спирта представляет длинные, тонкие иглы, плавящиеся при 153—154°.

Найаено %: C 65,76; 65,42; H 5,02; 4,77
$C_{12}H_{10}O_3$. Вычислено %: C 66,04; H 4,62

7-Окси-8-ацетил-4-метилкумарин

Смесь 50 г 7-ацетокси-4-метилкумарина и 125 г хлористого алюминия помещают в круглодонную колбу с воздушным холодильником и нагревают на глицериновой бане при температуре 160° в течение 3 час. [24]. Затем реакционную массу разлагают выливанием в ледяную разбавленную соляную кислоту. Образующийся светлосерый продукт отфильтровывают и несколько раз промывают водой. После этого продукт растворяют в небольшом количестве 10%-ного раствора соды. Нерастворившуюся часть отфильтровывают, а из фильтрата высаживают соляной кислотой 7-окси-8-ацетил-4-метилкумарин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 11,2 г, что составляет 37,3% от теории. 7-Окси-8-ацетил-4-метилкумарин после перекристаллизации из водного спирта представляет мелкие листочки песочного цвета, плавящиеся при 167—168°.

Найдено %: C 65,47; 65,70; H 4,66; 4,73
$C_{10}H_8O_3$. Вычислено %: C 66,04; H 4,62

Ацетилрезорцин

В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 26 г 7-окси-4-метилкумарина и 240 мл 12%-ного раствора едкого натра, пропускают азот по трубке, не доходящей до поверхности, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 6 час. [19]. Затем реакционную массу охлаждают, ацетилрезорцин высаживают соляной кислотой и перекристаллизовывают из воды. Выход 12,4 г, т. е. 68,1% от теории. Ацетилрезорцин, перекристаллизованный дважды из воды, представляет светложелтый порошок, плавящийся при 155—156°.

Найдено %: C 62,74; 62,82; H 5,39; 5,18
$C_8H_8O_3$. Вычислено %: C 63,14; H 5,30

2,6-Диметоксиацетофенон

В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносят 12 г ацетилрезорцина и 120 мл 12%-ного раствора едкого натра [19]. Реакционную массу подогревают до кипения, обогрев прекращают и небольшими порциями приливают 100 г диметилсульфата. Когда прибавлено около $^2/_3$ диметилсульфата, прибавляют 60 мл 12%-ного раствора едкого натра и выливают оставшийся диметилсульфат. Необходимо следить за тем, чтобы среда оставалась щелочной. Затем кипятят реакционную массу еще полчаса и после охлаждения отфильтровывают

образовавшийся 2,6-диметоксиацетофенон, промывают водой и перекристаллизовывают из воды. Выход 10,2 г, т. е. 70,8% от теории. 2,6-Диметоксиацетофенон представляет светложелтое вещество, плавящееся при 69—70°. Шамшурин [19] указывает для него температуру плавления 72—73°.

Найдено %: C 66,34; 66,46; H 6,63; 6,84
$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,66; H 6,71

Полимер 2,6-диметоксистирола

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, получают изопропилат алюминия из 2,5 г амальгамированного алюминия и 100 мл абсолютного изопропилового спирта, как было описано ранее. К полученному изопропилату алюминия прибавляют 10 г диметоксиацетофенона и реакционную массу кипятят 2,5 часа, затем меняют обратный холодильник па прямой и медленно отгоняют изопропиловый спирт и ацетон. Когда изопропиловый спирт отгонится, оставшуюся массу выливают в воду, подкисленную соляной кислотой.

Водный слой экстрагируют бензолом, бензольный слой промывают несколько раз водой и сушат прокаленным сульфатом натрия. Бензол отгоняют и получают в остатке твердый остаток полимера, темнокоричневого цвета, плавящийся при 78—82°. Выход 5,8 г, что составляет 63,3% от теории. Молекулярный вес поли-2,6-диметоксистирола, определенный по вязкости бензольного раствора, оказался равным 3060. Попытки получить мономер путем деполимеризации полимера не привели к успеху, так как образовавшийся мономер сейчас же полимеризовался на стенках колбы в виде твердого слоя.

Найдено %: C 72,88; 72,74; H 7,39; 7,36
$C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 73,13; H 7,37

Восстановление 2,6-диметоксиацетофенона проводилось также и металлическим натрием в спирте по методике, описанной Шамшуриным [19], однако и в этом случае 2,6-диметоксистирол в мономерной форме получить не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что изопропильная группа в ортоположении в молекуле стирола не создает пространственных препятствий для процесса полимеризации.
2. Показано, что две метоксильные группы в ортоположении в молекуле стирола не препятствуют полимеризации.
3. Синтезированы 2,4,5-триизопропилацетофенон и 2,4,5-триизопропилстирол.
4. Получены полимеры 2,4,5-триизопропилстирола и 2,6-диметоксистирола.
5. На основании стереохимических факторов дано объяснение отсутствию пространственных препятствий для полимеризации 2,4,5-триизопропилстирола и 2,6-диметоксистирола, а также объяснены причины возникновения пространственных препятствий для полимеризации у 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола и 2,4,6-три(трифторметил)-стирола.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1925

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 542 (1953).
2. П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина, ЖОХ 5, 555 (1935); 9, 845 (1939).
3. C. S. Marvel, J. H. Saunders, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 68, 1088 (1946).
4. С. Н. Ушаков и П. А. Матузов, ЖОХ 14, 120 (1944).
5. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 67, 2250 (1945); 68, 2106 (1946).
6. С. Н. Ушаков и Е. Н. Фрейдберг, Изв. АН СССР, ОХН, 265 (1950).
7. C. S. Marvel, R. E. Allen, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 66, 475 (1944).
8. Н. В. Шорыгина, Стирол, Госхимиздат, М.—Л., 1950.
9. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 68, 861 (1946).
10. C. S. Marvel, J. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc. 68, 1086 (1946).
11. E. T. McBee, R. A. Sandford, J. Am. Chem. Soc. 72, 4053 (1950).
12. F. G. Kennedy, F. Marton, J. Chem. Soc., 1949, 2383; A. Klages, P. Allendorf, Ber. 31, 998 (1898).
13. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ДАН 78, 1145 (1951).
14. A. Klages, P. Allendorf, Ber. 31, 998 (1898).
15. E. T. McBee, R. A. Sandford, J. Am. Chem. Soc. 72, 5574 (1951).
16. R. H. Willey, L. C. Behr, J. Am. Chem. Soc. 72, 1822 (1950).
17. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, J. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc. 68, 736 (1946).
18. C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. N. Johnston, J. H. Saunders, J. D. Joung, J. Am. Chem. Soc. 68, 86 (1946).
19. А. А. Шамшурин, ЖОХ, 16, 99 (1946).
20. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и И. П. Краковная, ЖОХ 21, 397 (1951).
21. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 269 (1949).
22. H. Pechman, C. Duisberg, Ber. 16, 2122 (1883).
23. D. B. Limaye, Ber. 65, 3757 (1932).
24. D. B. Limaye, Ber. 65, 376 (1932).
25. A. Klages, C. Lickroth, Ber. 32, 1563 (1899); A. Klages, R. Keil, Ber. 36, 1635 (1903); M. Freund, K. Fleischer, E. Gofferie, Ann. 414, 39 (1918); E. Philippi, R. Sena, N. Froesche, Ann. 428, 304 (1922).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Б. И. МИХАНТЬЕВ, Н. Н. ОВЧИННИКОВА

КОСВЕННОЕ ВИНИЛИРОВАНИЕ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ОКСИКИСЛОТ

Синтез сложных виниловых эфиров из органических кислот и ацетилена освоен не только в лаборатории, но и в промышленности [1]. Новым в получении подобных веществ является использование винилацетата для переэтерификации соответствующими кислотами [2]. Мы поставили перед собой задачу: заменить винилацетат более доступными соединениями — простыми виниловыми эфирами. Необходимо отметить, что взаимодействие простых виниловых эфиров с монокарбоновыми кислотами изучено лишь на примерах неполных ацилалей [3]. Эта реакция протекает с исходными компонентами, взятыми в молярных соотношениях, при нагревании. Если же взять избыток винилбутилового эфира и кислый катализатор, то в качестве основного продукта получается сложный виниловый эфир.

Механизм образования сложных виниловых эфиров из кислот и простых виниловых эфиров представляется в следующем виде. Вначале образуется неполный ацилаль (1). В избытке винилбутилового эфира ацилаль переходит в ион, а затем в сложный эфир (2):

$$H_2C = CHOC_4H_9 + RCOOH \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCOR \end{matrix} \qquad (1)$$

$$CH_3CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCOR \end{matrix} + H_2C = CHOC_4H_9 \rightarrow \overset{-}{C}H_2CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OCOR \end{matrix} + CH_3\overset{+}{C}HOC_4H_9 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2 = CHOCOR + CH_3CH(OC_4H_9)_2. \qquad (2)$$

При этом, видимо, создаются условия, способствующие отщеплению элементов бутилового спирта и переходу ацилаля в сложный виниловый эфир.

Реакция переэтерификации винилбутилового эфира монокарбоновыми кислотами и оксикислотами протекает наиболее успешно при соотношении: 1 мол. кислоты на 5 мол. эфира. По простоте процесса этот метод более выгоден и доступен, чем прямое винилирование кислот. Опыты показали, что специфичным катализатором является фосфорный ангидрид, применяемый, наряду с фосфорной кислотой, и для прямого винилирования карбоновых кислот [4]. При этом катализаторе выход сложных виниловых эфиров в два раза больше, чем с соляной и серной кислотами. Переэтерификация винилбутилового эфира органическими кислотами более подробно изучена на примере капроновой кислоты. Полученные положительные результаты распространены на другие кислоты.

Из табл. 1 следует, что капроновую кислоту и винилбутиловый эфир лучше брать в соотношении 1 : 5, что способствует большему выходу сложного винилового эфира.

Таблица 1

Переэтерификация винилбутилового эфира капроновой кислотой в присутствии фосфорного ангидрида

Температура реакции в °C	Соотношение между кислотой и эфиром	Выход сложного винилового эфира в расчете на кислоту в %
160—165	1 : 1	Следы
160—165	1 : 2	4
160—165	1 : 3	19
160—165	1 : 4	34
160—165	1 : 5	47

Переэтерификация винилбутилового эфира капроновой кислотой идет с саморазогреванием до 160—165°. Продолжительность реакции, включая снижение температуры до исходной, 1 час. При пятикратном, по сравнению с кислотой, количестве винилбутилового эфира одновременно с винилкапронатом $H_2C = CHOC_5H_{11}$ образуются бутоксиэтилиденкапронат $CH_3CH(OC_4H_9)OCOC_5H_{11}$, дибутилацеталь $CH_3CH(OC_4H_9)_2$, бутилкапронат $C_4H_9OCOC_5H_{11}$, а также следы бутилового спирта C_4H_9OH и ацетальдегида CH_3CHO. Взаимодействие капроновой кислоты с 1—4 эквивалентами эфира сопровождается выделением тех же продуктов, но количества винилкапроната (табл. 1) уменьшаются, а выход неполного ацилаля возрастает. Введение в реакционную смесь 6—7 эквивалентов эфира на выход винилкапроната не влияет.

Таблица 2

Переэтерификация винилбутилового эфира органическими кислотами в присутствии разных катализаторов

Кислота	Температура реакции в °C	Выход сложного винилового эфира в расчете на кислоту в % при катализаторе		
		HCl	H_2SO_4	P_2O_5
Уксусная	115—120	Нет	Нет	1
Пропионовая	130—140	»	»	2
Масляная	140—150	19	20	45
Валериановая	150—160	18	19	47
Капроновая	160—165	17	20	47
Молочная	90—100	7	7	15
β-Оксимасляная	120—135	8	9	18

Переэтерификация винилбутилового эфира монокарбоновыми кислотами C_2— C_5 (табл. 2) показала, что этот процесс аналогичен описанному для капроновой кислоты. Повышение температуры за счет экзотермического эффекта реакции достигает величины, близкой к температурам кипения исходных кислот. В таких условиях винилацетат и винилпропионат получаются в небольшом количестве (1—2%). Попытка увеличения выхода этих эфиров путем повышения температуры до 160—170° (автоклав) положительных результатов не дала. Интересно также отметить, что образование виниллактата и винилоксибутирата идет при температуре значительно ниже точек кипения молочной (122°/15 мм) и оксимасляной (130°/12 мм) кислот. Из трех испытанных катализаторов лучшие результаты получены с фосфорным ангидридом.

Таблица 3

Характеристика виниловых эфиров монокарбоновых кислот и оксикислот

Название и формула эфира	Т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено / вычислено
Винилбутират $C_3H_7COOCH{=}CH_2$	112—113,0	0,9121	1,4057	30,745 / 31,205
Винилвалерианат $C_4H_9COOCH{=}CH_2$	134—136,0	0,9070	1,4102	35,025 / 35,843
Винилкапронат $C_5H_{11}COOCH{=}CH_2$	168—170,0	0,8965	1,4160	39,824 / 40,481
Виниллактат $CH_3CHOHCOOCH{=}CH_2$ *	151—153,0	1,0604	1,4088	27,060 / 28,092
Винил-β-оксибутират * $CH_3CHOHCH_2COOCH{=}CH_2$	170—173,0	1,0713	1,4136	31,819 / 32,730

Примечание. 1. Все виниловые эфиры при стоянии желтеют. 2. Виниловые эфиры оксикислот гидролизуются влагой воздуха

* Описаны впервые

Из табл. 3 видно, что с увеличением молекулярного веса эфира возрастают температуры кипения и уменьшается удельный вес. Изменение цвета эфиров при хранении связано с их медленным окислением кислородом воздуха в присутствии света. Если эфиры хранятся в темноте или в окрашенных склянках, то они почти не желтеют.

Виниловые эфиры молочной и оксимасляной кислот жадно притягивают влагу и гидролизуются с выделением ацетальдегида и соответствующих кислот, поэтому их перегонку приходится вести в токе сухого азота. Эти соединения кипят в пределах 2—3°, а их молекулярные рефракции ниже вычисленных. Возможно, что эти аномалии объяснимы наличием в эфирах линейной и циклической форм, находящихся в равновесии

$$RCHOHCOOCH=CH_2 \rightleftarrows \begin{array}{c} RCH - C = O \\ \quad | \qquad\; | \\ \quad O \qquad O \\ \quad \diagdown \;\; \diagup \\ \quad CHCH_3 \end{array}$$

Косвенное указание на таутомерию мы видим в величинах молекулярной рефракции. Так, например, для виниллактата вычислено *MR* 28,092, циклической форме соответствует только 26,359. Найдено *MR* 27,060. Виниллактат и винил-β-оксибутират растворимы в серном эфире, этиловом спирте, ацетоне и бензоле. Вода и водные растворы щелочей и минеральных кислот гидролизуют их на соответствующие кислоты и ацетальдегид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Переэтерификация винилбутилового эфира капроновой кислотой в присутствии фосфорного ангидрида

Исходные вещества: капроновая кислота с т. кип. 202—203°; d_4^{20} 0,9290; n_D^{20} 1,4145; винилбутиловый эфир с т. кип. 93,5—94°; d_4^{20} 0,7790; n_D^{20} 1,4025 и фосфорный ангидрид — воздушно-сухой.

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, ртутным затвором, мощным обратным холодильником, соединенным со змеевиковой ловушкой, и термометром, опущенным до дна колбы, загружалось 23,2 г (10,2 г-мол.) капроновой кислоты, 100 г (1 г-мол.) винилбутилового эфира и ~0,1 г фосфорного ангидрида. При перемешивании происходило саморазогревание реакционной смеси; за 15—20 мин. после начала опыта температура повышалась до 80—85°. После этого колба со смесью охлаждалась ледяной водой, причем саморазогревание достигало 160—165°. Затем смесь в течение 35—40 мин. охлаждалась до комнатной температуры. После окончания реакции в ловушке обнаружены следы ацетальдегида (характерный запах).

От смеси коричневого цвета после нейтрализации ее поташом и отфильтровывания осадка отогнан при 93—98° винилбутиловый эфир в количестве 72,5 г (72% от взятого в реакцию). Винилбутиловый эфир был обработан металлическим натрием и после перегонки имел следующие константы: т. кип. 93,5—94,0°; n_D^{20} 1,4025. По константам выделенный эфир отвечает взятому в реакцию. Остаток смеси разгонялся под вакуумом в токе сухого азота, при этом получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 30—40°/3 мм: 15,2 г; n_D^{20} 1,4150
Фр. II, т. кип. 42—46°/3 мм; 3,6 г; n_D^{20} 1,4083
Фр. III, т. кип. 57—63°/3 мм; 2,3 г; n_D^{20} 1,4108
Фр. IV, т. кип. 85—90°/3 мм; 16,2 г; n_D^{20} 1,4128
Фр. V. Смолообразный остаток в колбе 5,3 г не исследовался.
Потери 6,6 г.
Собрано в ловушку 1.5 г; n_D^{20} 1,4140

Повторная перегонка фракции I, объединенной с содержимым ловушки при нормальном давлении, дала вещество со следующей характеристикой: т. кип. 168—170,0°; d_4^{20} 0,8995; n_D^{20} 1,4160, что соответствует винилкапронату. Литературные данные: т. кип. 169—170°; n_D^{20} 1,4160 [5]. Выход 13,35 г (47%).

Гидролиз винилкапроната спиртовым едким кали
Найдено %: $C_5H_{11}COOCH{=}CH_2$ 98,3 и 101.52

При гидролизе выделялся ацетальдегид, обнаруживаемый по характерному запаху. Винилкапронат обесцвечивает бромную воду и присоединяет водород. В последнем случае он превращается в этилкапронат.

Гидрирование винилкапроната

Свежеперегнанный винилкапронат в количестве 20 г (0,2 г мол.) и 5,8 г катализатора Ni-Ренея (20% от веса исходного эфира) загружали в полулитровый автоклав. Затем давался водород и в автоклаве создавалось начальное давление в 90—130 атм. После этого автоклав приводился во вращение. За час температура реакции повышалась до 32°, а водород энергично присоединялся. Гидрирование полностью заканчивалось за 2—3 часа. После установления в автоклаве комнатной температуры и постоянного давления реакционная смесь выгружалась и разгонялась из колбы Фаворского при нормальном давлении. Двукратная перегонка дала химически чистый этилкапронат: т. кип. 151—152°; d_4^{20} 0,8649; n_D^{20} 1,4046; выход 26,0 г (89% от теории). Литературные данные: т. кип. 151°; d_4^{20} 0,8648; n_D^{20} 1,4045 [5].

Фракция II была обработана металлическим натрием. Осадок отфильтрован, а фильтрат перегнан. При этом было выделено 2,1 г чистого вещества с т. кип. 184—185,0°; n_D^{20} 1,4090. Полученные данные указывают на его идентичность с дибутилацеталем.

Фракция III после повторной перегонки имела константы: т. кип. 61—62°/3 мм; n_D^{20} 1,4110; d_4^{20} 0,8636. Выход 1,7 г (0,5%). По константам выделенное вещество отвечает бутилкапронату $C_5H_{11}COOC_4H_9$.

Гидролиз бутилкапроната спиртовым едким кали
Найдено %: $C_5H_{11}COOC_4H_9$ 99,12 и 98,96

Фракция IV перегонялась в токе сухого азота под вакуумом. При этом получено 13,33 г (28%) бутоксиэтилиденкапроната; т. кип. 88—90,0°/3 мм; n_D^{20} 1,4140.

Гидролиз с определением содержания бутоксиэтилиденкапроната по кислоте
Найдено %: $CH_3CH(OC_4H_9)OCOC_5H_{11}$ 99,4 и 101,2

Переэтерификация винилбутилового эфира молочной кислотой

Исходные вещества: молочная кислота с т. кип. 122°/15 мм; d_4^{20} 1,2400; 18 г (0,2 г-мол.); винилбутиловый эфир с т. кип. 93,5—94°; d_4^{20} 0,7790; n_D^{20} 1,4022; 100 г (1 г-мол.); фосфорный ангидрид — воздушно-сухой 0,1 г.

Опыт проводился аналогично предыдущему. После внесения катализатора максимальное саморазогревание смеси достигало 90—100°. При этом смесь потемнела и осмолилась. После обработки ее поташом фильтрат был разогнан в токе сухого азота; при этом получены следующие результаты:

Фр. I. т. кип. 92—94°; n_D^{20} 1,4020; 89,4 г
Фр. II, т. кип. 148—153°; n_D^{20} 1,4069; 5,4 г
Фр. III, т. кип. 180—184°; n_D^{20} 1,4092; 4,3 г
Фр. IV, т. кип. 188—189°; n_D^{20} 1,4196; 5,6 г
Потери (по разности) 13,3 г

Фракция I после обработки натрием перегналась при температуре 93—94°; n_D^{20} 1,4022; d_4^{20} 0,7790. По константам вещество отвечает винилбутиловому эфиру. Возврат из реакции 85,1 г (85,1%).

Фракция II после повторной перегонки характеризуется следующими константами: т. кип. 151—153°; d_4^{20} 1,064; n_D^{20} 1,4088; выход 3,5 г (15%); найдено MR 27,060; вычислено для $C_5H_8O_3$ MR_D 28,092.

Найдено: M 115,19; 114,31 (криоскопически в растворе бензола)
Вычислено: M 116,114
Найдено %: C 51,66; 51,50; H 7,28; 7,08
$C_5H_8O_3$. Вычислено %: C 51,72; H 6,94
Гидролиз с определением содержания виниллактата по ацетальдегиду
Найдено %: 98,4; 95,7
Гидролиз с определением содержания виниллактата по кислоте
Найдено %: 100,7; 100,1

Фракция III после обработки металлическим натрием имела следующую характеристику: т. кип. 184—185°; n_D^{20} 1,4089. По константам вещество соответствует дибутилацеталю. Выход 3,4 г.

Гидролиз с определением содержания дибутилацеталя по ацетальдегиду
Найдено %: 98,6; 100,6

Фракция IV после повторной перегонки имела т. кип. 188—189°; n_D^{20} 1,4195; d_4^{20} 0,9683; выход 5,2 г (13,4%). Вещество соответствует бутоксиэтилиденлактату [6] $CH_3CH(OC_4H_9)OCOCHOHCH_3$. Найдено MR 48,556; вычислено для $C_9H_{18}O_4$ MR 48,585.

Найдено: M 185,21; 193,83 (криоскопически в растворе бензола)
Вычислено: M 190,234
Найдено %: C 57,10; 56,88; H 9,65; 9,64
$C_9H_{18}O_4$. Вычислено %: C 56,84; H 9,47
Гидролиз с определением содержания ацилаля по ацетальдегиду
Найдено %: 96,8; 96,2

Переэтерификация винилбутилового эфира β-оксимасляной кислотой

Исходные вещества: β-оксимасляная кислота, т. пл. 49°, т. кип. 130°/12 мм, 10,4 г (0,1 г-мол.); винилбутиловый эфир, т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4024, 50 г (0,5 г-мол.); фосфорный ангидрид 0,05 г.

Синтез и выделение продуктов проводились в соответствии с предыдущим опытом. Саморазогревание реакционной смеси достигало 135°. При перегонке выделено: 43 г (86%) винилбутилового эфира; 2,35 г (18% на кислоту) винил-β-оксибутирата и 3,8 г дибутилацеталя. Винил-β-оксибутират $CH_3CHOHCH_2COOCH = CH_2$ имел т. кип. 170—173°; d_4^{20} 1,0713. n_D^{20} 1,4136; найдено MR 31,819; вычислено для $C_6H_{10}O_3$ MR 32,750.

Найдено: M 129,4; 124,1 (криоскопически в растворе бензола)
$C_6H_{10}O_3$. Вычислено: M 130,24
Найдено %: C 55,57; 55,78; H 7,69; 7,72
$C_6H_{10}O_3$. Вычислено %: C 55,35; H 7,69
Гидролиз с определением содержания винил-β-оксибутирата по ацетальдегиду
Найдено %: 96,8; 95,3
Гидролиз с определением содержания винил-β-оксибутирата по кислоте
Найдено %: 100,1; 100,6

Дибутилацеталь $CH_3CH(OC_4H_9)_2$ имел т. кип. 185°, n_D^{20} 1,4090.

Гидролиз с определением содержания дибутилацеталя по ацетальдегиду
Найдено %: 95,2; 96,2

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложен и осуществлен метод косвенного винилирования монокарбоновых кислот и оксикислот путем переэтерификации доступного винилбутилового эфира соответстующими кислотами в присутствии фосфорного ангидрида.
2. Виниловые эфиры кислот получены с выходом до 47%.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Ж. пласт. массы. 1, 5 (1933).
2. С. Н. Ушаков и др. Изв. АН СССР, ОХН № 1, 71 (1947).
3. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 18, 11, 1989 (1948).
4. W. Reppe, герм. пат. 558 352 (1933); C. A. 28, 2634 (1934).
5. R. Adelman, Org. Chem. 14, 6, 1057 (1949).
6. Б. И. Михантьев, Сообщение ВХО им. Менделеева 3, 7 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 3

Н. Н. ШОРЫГИНА, Л. И. КОЛОТОВА

ХЛОРИРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Гидролизный лигнин, многотоннажный отход гидролизной промышленности, представляет собой высокомолекулярное соединение, структурными элементами которого являются фенолы, и, следовательно, потенциально является ценным сырьем, которое могло бы найти применение в различных отраслях народного хозяйства. Однако гидролизный лигнин неплавок, нерастворим, мало активен химически и не может быть простыми методами разложен на ценные низкомолекулярные соединения. Нам кажется, что хлорирование лигнина представляет собой один из путей переведения лигнина в реакционноспособное состояние. Лигнин, находящийся в стенках растительных клеток и изолированный из растений, легко хлорируется при обработке указанных материалов хлором. Свойства получаемых хлорлигнинов определяются природой исходного материала, содержанием хлора, условиями хлорирования. Реакция хлорирования сопровождается выделением хлористого водорода.

О характере взаимодействия хлора с лигнином имеются противоречивые данные. Некоторые исследователи, изучавшие реакцию галоидирования лигнина, считают, что хлор и бром реагируют с лигнином только по реакции замещения [1, 2, 3], другие пришли к выводу, что, наряду с реакцией замещения, имеет место и реакция присоединения [4,5]. При хлорировании лигнина наблюдается потеря метоксильных групп. Гаррис, Шерер и Митчелл [5] нашли, что еловый лигнин, содержащий 17,3% OCH_3, после хлорирования имел лишь 6,1% OCH_3. Несколько в меньшей степени снижается содержание OCH_3 в лигнине при бромировании. Уменьшение содержания OCH_3-групп при галоидировании наблюдали и Гибберт с сотрудниками [4]. По данным Гарриса [6], сернокислотный лигнин жесткой древесины теряет при хлорировании $^1/_3$ своих метоксилов, а лигнин мягкой древесины теряет $\sim ^2/_5$. Гаррис, Шерер и Митчелл нашли, что при галоидировании лигнин теряет гидроксильные группы. Лигнины, галоидированные как в CCl_4, так и в воде, по данным этих исследователей, не метилируются и не ацетилируются. К сожалению, в работе не указаны условия галоидирования лигнинов. Из приведенных кратких литературных данных следует, что хлорирование лигнина протекает сложно и сопровождается побочными реакциями.

При хлорировании гидролизного лигнина мы избегали избытков хлора и высоких температур, чтобы по возможности не разрушить молекул лигнина, и проводили хлорирование в мягких условиях: при низких температурах (20°) и заданными количествами хлора, в темноте, в среде четыреххлористого углерода, а также в воде без катализатора. Хлорирование при высокой температуре большими избытками хлора приводит к деструкции боковых цепей молекул лигнина [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорированию подвергался технический гидролизный лигнин Ленинградского и Архангельского гидролизных заводов, характеристика которых дана в табл. 1.

Таблица 1

Происхождение лигнина	Содержание редуцирующих веществ в %	Содержание лигнина в %	Содержание смолы в %	Содержание кислоты в пересчете на H_2SO_4 в %
Лигнин Ленинградского завода	2,47	88,23	4,57	1,2
Лигнин Архангельского завода	2,34	93,54	9,26	1,53

Измельченный на шаровой мельнице лигнин был экстрагирован горячей водой, высушен при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и затем дважды экстрагирован дихлорэтаном для удаления смолистых веществ (кипячение с обратным холодильником в течение 4 час.). Лигнин был отфильтрован, промыт дихлорэтаном и высушен на воздухе, а затем над P_2O_5. Для хлорирования брались навески лигнина по 50 г и хлорирование осуществлялось в темных склянках с притертыми пробками путем взбалтывания с хлорной водой или раствором хлора в четыреххлористом углероде в течение часа при 20°.

Хлорная вода готовилась насыщением воды хлором при 12°. Раствор хлора в четыреххлористом углероде готовился пропусканием тока хлора в четыреххлористый углерод при охлаждении. Концентрированный раствор Cl_2 в CCl_4 сохранялся в склянке с притертой пробкой, а хлорная вода готовилась непосредственно перед каждым опытом и анализировалась. Хлорная вода и раствор Cl_2 в CCl_4 брались из расчета на реакцию замещения, т. е. вдвое против количеств, намеченных для введения в лигнин. Обычно, хлорная вода содержала 5—6 г Cl_2 в 1 л, и модуль определялся необходимым для реакции количеством хлорной воды. При хлорировании в четыреххлористом углероде применялся модуль 1 : 15.

Из лигнина Ленинградского завода были приготовлены образцы хлорлигнинов, содержащие ~5, 10, 20 и 30% хлора, как хлорированием в воде, так и в CCl_4; из лигнина Архангельского завода приготовлены образцы, содержащие ~5, 10, 20 и 25% хлора. Хлор количественно выбирался при этом из реакционных растворов (отсутствие реакции с иодкрахмальной бумажкой). При получении высокохлорированных препаратов в реакционных растворах оставались незначительные следы хлора. Хлорированные образцы тщательно отмывались водой до нейтральной реакции промывных вод по метилоранжу и высушивались сначала на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Продукты с высоким содержанием хлора были окрашены в оранжево-коричневый цвет. Все образцы анализировались на содержание хлора, гидроксильных и метоксильных групп.

Определение гидроксильных групп осуществлялось по методу Верлея. Ввиду того что при обработке хлорлигнинов пиридином имеет место отщепление части хлора в виде HCl и, кроме того, хлорлигнины содержат кислые группы, титрующиеся щелочью, в каждом случае проводился слепой опыт: навеска хлорлигнина нагревалась с пиридином в условиях метода Верлея. При вычислении процентного содержания гидроксильных групп вносилась поправка на количество миллилитров щелочи, идущее на слепой опыт.

Так как некоторые образцы хлорлигнинов, особенно высокохлорированные, растворяются в пиридине с образованием темных растворов, титрование которых по фенолфталеину затруднительно, мы пользовались во всех случаях методом титрования с выносом капли титрованного раствора на полоску фильтровальной бумаги, предварительно смоченной

Таблица 2

№ опыта	Заданное количество Cl_2 в %	Полученное количество Cl_2 в %	Выход хлорлигнина в % от исходного	Содержание OH-групп в %	Содержание OCH_3-групп в %	Состав вещества, рассчитанный на C_9	Средний вес структурного звена	Содержание OH-групп в исходном лигнине, пересчитанное на структурное звено хлорлигнина	Содержание OCH_3-групп в исходном лигнине, пересчитанном на структурное звено хлорлигнина	Заданное количество Cl_2 в %	Полученное количество Cl_2 в %	Выход хлорлигнина в % от исходного	Содержание OH-групп в %	Содержание OCH_3 в %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Хлорирование в CCl_4						Лигнин Ленинградского гидролизного завода				Хлорирование в H_2O				
Исходный лигнин			—	7,83	9	$C_9H_{10,06}O_{3,35}$	171,7	—	—	—	—	—	7,83	9,00
1	5,0	4,77	99,12	8,37	—	—	—	—	—	5,0	6,15	92,09	7,28	—
2	10,0	10,0	91,62	6,53	7,30	$C_9H_{9,45}Cl_{0,57}O_{4,18}$	204,64	6,57	7,55	10,0	12,40	95,97	6,47	4,62
3	20,0	19,53	95,91	6,56	—	$C_9H_{8,01}Cl_{1,22}O_{3,91}$	222,03	6,05	6,96	20,0	19,37	100	6,00	—
4	30,0	27,33	88,50	6,58	3,92	$C_9H_{8,34}Cl_{1,86}O_{3,69}$	241,48	5,57	6,36	30,0	24,02	95,81	—	1,33
Хлорирование в CCl_4						Лигнин Архангельского гидролизного завода				Хлорирование в H_2O				
Исходный лигнин			—	9,16	—	—	—	—	—	—	—	—	9,16	—
1	5,0	5,00	—	8,59	—	—	—	—	—	5,0	7,01	—	8,13	—
2	10,0	9,89	—	—	—	—	—	—	—	10,0	10,52	—	—	—
3	20,0	18,39	—	8,04	—	—	—	—	—	20,0	20,03	—	8,42	—
4	25,0	22,26	—	7,06	—	—	—	—	—	25,0	20,65	—	7,26	—

раствором индикатора тимол-синего, имеющего точку перехода по pH, близкую к фенолфталеину. Бумажка перед употреблением высушивалась. Конец титрования щелочью определялся по образованию вытека, окрашенного в голубой цвет. Аналогично производилось титрование и слепых опытов. Метоксильные группы определялись по методу Кирпаля-Бюна. Полученные данные помещены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при хлорировании в четыреххлористом углероде количество введенного в лигнины хлора близко к заданным (5, 10, 20, 30% и 5, 10, 20, 25%). При хлорировании хлорной водой имеет место отклонение от заданных количеств; при низких степенях хлорирования содержание хлора выше заданного (I, II), а при высоких (IV) — ниже заданного. Только при 20% хлора количество введенного галоида соответствует заданному. Эти данные одинаковы как для лигнина Ленинградского, так и Архангельского заводов.

Очевидно, что при хлорировании лигнина в CCl_4 при 20° в отсутствие влаги реакция протекает по принципу замещения (несколько пониженное по сравнению с заданным содержание хлора в высокохлорированных препаратах можно объяснить потерями хлора при работе с сравнительно высококонцентрированными растворами его в CCl_4). При хлорировании хлорной водой имеют место отклонения от этого основного типа реакции.

Содержание OH-групп в процентах, определенное с учетом поправки на кислотность препаратов, и отщепляющейся HCl с малыми изменениями сохраняется независимо от содержания хлора как в образцах, хлорированных в CCl_4, так и в H_2O. Если учесть, что молярный вес структурных элементов хлорированных лигнинов выше, чем исходных, то теоретически рассчитанное количество OH-групп в хлорлигнинах должно быть ниже, чем в исходном лигнине. При расчете средний вес элементарного звена лигнина и средние веса элементарных звеньев молекул хлорированных лигнинов были вычислены на основании элементарных анализов.

Из столбцов 5 и 9 табл. 2 видно, что содержание OH-групп в лигнинах при хлорировании близко совпадает с рассчитанным. Следовательно, в процессе хлорирования OH-группы лигнина, видимо, не участвуют, или количество исчезающих при хлорировании OH-групп компенсируется вновь образующимися за счет деструкции лигнина. Это не соответствует данным американских исследователей, считавших, что при галоидировании гидроксильные группы лигнина исчезают (правда, в работе не указан способ галоидирования). Содержание OCH_3-групп в хлорлигнинах уменьшается по мере увеличения в них хлора. Особенно резкое уменьшение их наблюдается при хлорировании в воде. Это находится в соответствии с данными, известными в литературе.

ВЫВОДЫ

1. Технический гидролизный лигнин легко хлорируется при 20° растворами хлора в четыреххлористом углероде и хлорной водой. При введении до 25—27% хлора последний количественно выбирается лигнином из раствора.

2. Содержание хлора в препаратах, хлорированных в четыреххлористом углероде, очень близко к заданным по расчету на реакцию замещения.

3. При хлорировании лигнина как в четыреххлористом углероде, так и в воде при 20°, в отсутствие избытка хлора и катализатора, количество OH-групп в лигнине не изменяется. Эти результаты не согласуются с данными американских исследователей, считавших, что при галоидировании гидроксильные группы лигнина исчезают.

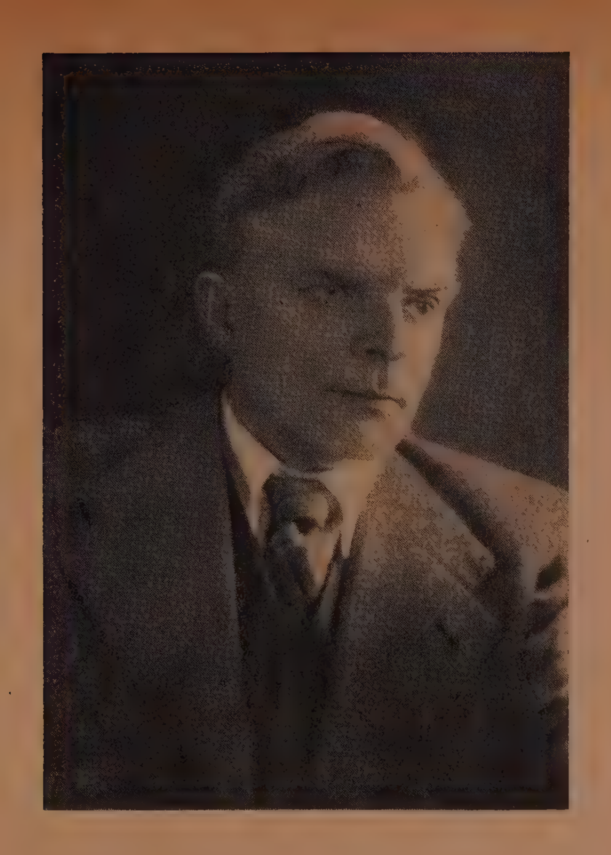
4. Содержание метоксильных групп в лигнине уменьшается при хлорировании даже в мягких условиях. Уменьшение особенно значительно при хлорировании лигнина хлорной водой.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
22.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Cross, E. Bevan, J. Chem. Soc. 38, 666 (1880).
2. K. Freudenberg, W. Boltz, C. Nieman, Ber. 62, 1154 (1939).
3. P. Sarkar, Ind. Chem. Soc. 11, 777 (1934).
4. H. Hibbert, C. Sankey, Can. J. Res. 4, 110 (1931).
5. E. Harrris, E. Scherrer, B. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 56, 889 (1934).
6. E. Harris, J. Am. Chem. Soc., 58, 894 (1936).
7. K. Kratzl, H. Bleckmann, Monatsh. 76, 185 (1947); W. Kratzl, H. Bleckmann, Osterberger, Monatsh. 80, 271 (1949).



ГЕОРГИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ АКИМОВ

23 января 1953 г. после тяжелой болезни скончался выдающийся физико-химик нашей страны, крупнейший деятель советской науки о коррозии металлов и металловедения Георгий Владимирович Акимов.

В развитии учения о коррозии металлов наша страна всегда занимала одно из самых передовых мест. Выдающиеся успехи науки о коррозии металлов за последние 20 лет неразрывно связаны с именем талантливого советского ученого-коммуниста, заслуженного деятеля науки и техники, Георгия Владимировича Акимова.

Г. В. Акимов родился в 1901 г. в семье учителя ремесленного училища. По окончании средней школы в 1918 г. Г. В. Акимов поступил в Московский государственный университет на физико-математический факультет. Однако обстоятельства того времени не позволили Г. В. Акимову продолжать образование. Семнадцатилетним юношей Георгий Владимирович уходит добровольцем в ряды Красной Армии и принимает активное участие в гражданской войне. Находясь в Красной Армии, в марте 1920 г. Георгий Владимирович вступил в ряды Коммунистической партии и беззаветно служил делу партии до последних дней своей жизни.

После окончания гражданской войны Георгий Владимирович был откомандирован для продолжения образования в Московское высшее техническое училище на химический факультет и стал специализироваться по металлургии и металловедению.

В 1926 г. Г. В. Акимов окончил химический факультет МВТУ, получив звание инженера-технолога, и начал свою научную и инженерную деятельность в авиационной промышленности, которая в то время еще только создавалась. Перед нашей страной стояла задача освоения и создания новых коррозионностойких легких сплавов, нержавеющих и жаропрочных сталей, необходимых для самолетов и моторов. Георгий Владимирович горячо взялся за разрешение этих задач.

Г. В. Акимов создал первую специализированную коррозионную лабораторию и предпринял глубокие теоретические и практические исследования по коррозии металлов. Уже ранние работы Г. В. Акимова отличались научной глубиной, оригинальностью и большим практическим значением. Наиболее крупными исследованиями,

выполненными в 1927—1932 гг., являются: исследование коррозионного поведения дуралюминия в контакте с другими металлами, метод защиты алюминиевых сплавов при помощи протекторов, исследование коррозионного поведения заклепочных швов и установление надлежащих составов заклепок, защита алюминиевых сплавов при помощи металлизации и др.

В 1927 г. Г. В. Акимовым было открыто и объяснено защитное действие цинка на алюминий и его сплавы, хотя в литературе тогда установилось противоположное мнение — о невозможности осуществления подобной защиты. В том же году при обсуждении полученных результатов по металлическим контактам Г. В. Акимов пришел к идее о многоэлектродных системах. В 1928 г. Г. В. Акимовым была написана монография «Металлы и сплавы в химическом аппаратостроении», которая долгое время являлась единственным руководством по вопросам коррозионного поведения металлических материалов.

1929—1931 гг. Г. В. Акимов проводит цикл работ по нержавеющим сталям и разрабатывает новые стали. Круг научных исследований Г. В. Акимова непрерывно растает.

Г. В. Акимов в 1931 г. впервые организует кафедру по коррозии металлов в Московском институте цветных металлов и читает там первый курс по этой дисциплине.

В 1933—1938 гг. Георгием Владимировичем были предприняты: широкая разработка теории многоэлектродных систем, выяснение закономерностей в области процессов коррозии с кислородной и водородной деполяризацией, исследования по неравновесным электродным потенциалам чистых металлов и твердых растворов. Эти работы были доложены на ряде съездов, конференций и опубликованы как в виде статей, так и в виде отдельных монографий.

В результате научной и педагогической деятельности Г. В. Акимов создает наиболее крупную в мире школу советских коррозионистов, широко известную своими работами.

В 1939 г. Г. В. Акимов избирается членом-корреспондентом Академии наук СССР. С этого времени, наряду с продолжением своей деятельности по авиационной промышленности, Г. В. Акимов руководит работами по коррозии металлов в Институте физической химии АН СССР. Отличительной чертой созданных Г. В. Акимовым лабораторий является их тесная, неразрывная связь с промышленностью, что позволило ему осуществить быструю практическую реализацию последних достижений науки. В 1947 г. Г. В. Акимов организует Комиссию по борьбе с коррозией металлов при ОХН АН СССР, где плодотворно работает в качестве ее председателя, возглавляя работу по борьбе с коррозией металлов в нашей стране. Под его руководством успешно организуется сеть коррозионных станций в СССР и разрешается ряд крупнейших проблем борьбы с коррозией.

С 1949 г. до последних дней своей жизни Г. В. Акимов являлся директором Института физической химии АН СССР и одновременно продолжал руководить отделом коррозии этого же института и лабораторией ВИАМ. С этого же времени Г. В. Акимов является членом редакционной коллегии Журнала физической химии. Научная деятельность Г. В. Акимова весьма многогранна. Широко известны его фундаментальные исследования в области коррозии металлов, среди которых особенно следует отметить:

1. Работы по необратимым электродным потенциалам металлов, играющим большую роль в теории коррозии. В них впервые было показано значение неравновесных потенциалов в процессах коррозии, получен исключительно большой экспериментальный материал и разработана теория необратимых потенциалов.

2. Работы по теории многоэлектродных гальванических систем и применение ее к вопросам коррозии. Идея о корродирующем металле, как многоэлектродной системе, была впервые выдвинута Г. В. Акимовым в 1927 г.

В последние годы Г. В. Акимовым с учениками завершена разработка теории многоэлектродных систем, позволяющая решать весьма важные теоретические и практические вопросы коррозии сложных металлических систем.

3. Работы по изучению электрохимических свойств защитных пленок, в которых впервые была показана связь защитных пленок с электрохимическими факторами (возникновение анодных, катодных и инертных участков). В этих же работах была однозначно показана связь пассивности нержавеющих сталей с защитными пленками.

4. Работы по изучению механизма коррозионного процесса. Особенно большой вклад Г. В. Акимовым и его школой был сделан в области изучения процессов коррозии с кислородной деполяризацией. Как известно, к этим именно процессам принадлежат наиболее важные технические случаи коррозии железа и алюминия. Здесь были открыты и объяснены новые закономерности; например, установлен характер связи коррозионного тока с площадью катода, независимость коррозионного тока в широком диапазоне от изменений омического сопротивления, начальных потенциалов электродов и площади анода.

5. Работы по изучению микрогальванических элементов, в которых при помощи тонких методов исследования на реальных структурных составляющих сплава впервые удалось количественно подтвердить гипотезу о микроэлементах.

6. Работы по изучению электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов в окислителях.

Г. В. Акимов широко известен также своими работами в области физико-химии металлов. Им опубликован цикл исследований о внутренних превращениях и технологических свойствах нержавеющих сталей, сыгравших большую роль при освоении производства нержавеющих сталей в СССР. Им возглавлены работы в области физических методов исследований металлов, в том числе в области электронной микроскопии и ультразвуковой дефектоскопии жаропрочных сплавов, сталей и алюминиевых сплавов.

Теоретические работы, проведенные Г. В. Акимовым, позволили резрешить ему целый ряд практических проблем, из которых наиболее важные:

1. Разработка новых методов защиты алюминиевых сплавов.
2. Разработка методов протекторной защиты конструкции.
3. Разработка защиты от газовой коррозии.
4. Разработка новых методов физико-химического исследования металлов.

Г. В. Акимовым опубликовано около 200 научных работ. Помимо научных статей, им написано пять монографий и один учебник. Из этих работ книга «Теория и методы исследования коррозии металлов» была удостоена Сталинской премии. За выдающиеся работы по изучению электрохимии защитных пленок в 1952 г. Георгий Владимирович удостоен премии им. Д. И. Менделеева.

За свою научную плодотворную работы Г. В. Акимов награжден Правительством двумя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и трижды удостоен звания лауреата Сталинской премии. Ему присуждено почетное звание заслуженного деятеля науки и техники.

Передовой советский ученый-коммунист Г. В. Акимов умел талантливо сочетать глубокие теоретические работы с разрешением важных практических проблем. Г. В. Акимов самоотверженно отдал все свои силы и знания на пользу и благо нашей Великой Родины.

Память о Георгии Владимировиче — выдающемся патриоте нашей Родины навсегда сохранится в истории отечественной науки.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 3

ХРОНИКА

В ОТДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

27 марта 1953 года состоялось общее собрание Отделения, на котором академик-секретарь Отделения химических наук АН СССР акад. М. М. Дубинин сделал доклад о работе Отделения. На этом же собрании были произведены выборы нового состава Бюро Отделения. В собрании приняли участие члены Отделения и руководящий научный состав химических институтов.

Важнейшей задачей деятельности Отделения химических наук — сказал в своем выступлении акад. М. М. Дубинин — являлось научное руководство всеми учреждениями, входящими в состав Отделения. Это осуществлялось путем разработки, при участии институтов Отделения, перспективных планов развития химических наук в системе Академии наук, определения направления научной деятельности и профиля институтов, составление объединенных годовых планов научной работы учреждений Отделения и утверждения рабочих планов. Отделение контролировало выполнение планов научной работы институтов и принимало их отчеты по итогам годовой работы. В задачу Отделения входили также — организация комплексной разработки научных проблем и координация научной деятельности химических учреждений, республиканских академий наук и филиалов Академии наук Союза. В работе Отделения много было уделено внимания внедрению результатов законченных научных работ в народное хозяйство страны.

Кроме того, к научной деятельности Отделения относились организация научных конференций, совещаний и общих собраний Отделения, руководство работой комиссий Отделения, общее руководство химическими журналами, издаваемыми Академией наук, и научными изданиями, осуществляемыми как институтами, так и комиссиями Отделения. Организация подготовки кадров по химическим наукам в институтах и контроль за этой стороной деятельности институтов входили также в деятельность Отделения. Из этого можно видеть — сказал докладчик — как широки и многообразны задачи Отделения химических наук.

Переходя к вопросам организации новых учреждений и развертывания научно-исследовательской работы, акад. Дубинин сказал, что в последние годы в системе Отделения организован ряд новых научно-исследовательских учреждений; к их числу относятся: Институт химии силикатов и Институт высокомолекулярных соединений (с 1948 г.). Структура уже существовавших институтов подверглась существенному изменению, в связи с чем был организован ряд новых лабораторий.

На протяжении трех лет организованы новые комиссии; к их числу относятся: Комиссия по разработке научного наследия и изданию трудов А. М. Бутлерова и Комиссия по хроматографии. Наряду с этим были также ликвидированы некоторые комиссии, не зарекомендовавшие себя плодотворной деятельностью.

В институтах Отделения были развернуты научно-исследовательские работы по ряду новых проблем; к их числу следует отнести проблемы по теории химического строения и реакционной способности веществ, по высокомолекулярным соединениям, по химии силикатов и др. Существенное развитие приобрели исследования по химии элементоорганических соединений, расширились работы в области тяжелого органического синтеза, по аналитической химии, по коррозии, по химической кинетике и по адсорбции. В исследованиях более широкое применение получили новейшие методы, такие как рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия и др.

Большое внимание уделило Бюро Отделения составлению перспектив развития химических наук в системе Академии наук во исполнение решений XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза. Поставленная XIX съездом историческая задача о дальнейшем развитии передовой советской науки, с целью занять первое место в мировой науке, вдохновила ученых Отделения. Привлеченные руководители осуществили большую творческую коллективную работу в процессе составления докладов по различным областям химических наук.

Переходя к вопросу внедрения законченных научных работ в народное хозяйство, докладчик указал, что за последние два года связь химических институтов Академии наук с промышленными предприятиями, проектными и исследовательскими организациями министерств заметно расширилась и укрепилась. Развернувшееся в нашей стране общественное движение под лозунгом социалистического содружества работ-

ников науки и производства оказало влияние и на работу химических институтов Академии наук.

В 1951 г. общее число договоров о содружестве, заключенных институтами ОХН, составило около 70, а в 1952 г. по неполным данным превысило 150. Наибольшее число договоров заключили институты: ИОХ (Институт органической Химии) — 46, ИХС (Институт химии силикатов) — 32, ИОНХ (Институт общей и неорганической химии) — 27, ИФХ (Институт физической химии) — 25.

В 1951 г. химические институты ОХН внедрили всего 25 работ, а в 1952 г. — 23 работы. В 1951 г. было закончено внедрение 15 работ, а в 1952 г. — 8 работ и 5 работ проверено с положительными результатами в заводских и опытно-заводских условиях, т. е. всего 13 работ.

Затем акад. М. М. Дубинин остановился на характеристике наиболее важнейших работ, внедренных в народное хозяйство. В стадии внедрения находится ряд важных работ химических институтов.

Далее докладчик отметил, что наряду с работами, включенными в план внедрения, имеются и другие, которые дорабатываются и внедряются промышленностью лишь при консультации институтов Академии наук. Большое значение имеют работы ИОНХ и Гидрохимического института по исследованию соленосности почв и месторождений солей на трассе каналов, по гидрохимическому исследованию рек и других водоемов и пр.

Однако в порядке самокритики следует указать — заметил акад. М. М. Дубинин,— что число внедряемых работ, их удельный вес в народном хозяйстве и темпы внедрения далеко недостаточны и не могут удовлетворить нас. Причины этого лежат в недостаточной целеустремленности и слабой организации работ институтов Отделения и Академии в целом по внедрению законченных исследований. Вместо тесного контакта с промышленными организациями еще на стадии лабораторного изучения, когда они могут быть прокорректированы и направлены, наши институты в большинстве случаев обращаются к промышленности лишь тогда, когда исследование в основном закончено, причем нередко существенные стороны процесса оказываются слабо освещенными, что приводит к разногласиям в оценке готовности работ по внедрению. Другой причиной затруднений является недостаточный стимул для внедрения работ Академии наук у работников промышленности.

Социалистическое содружество позволяет объединить усилия институтов Академии наук и промышленности на самых ранних стадиях, совместно отработать технологическую сторону, квалифицированно осветить сырьевые, аппаратурные и экономические вопросы и проявить обеим сторонам полную инициативу. Особенно плодотворно на ранней стадии работ сотрудничество институтов Академии наук с исследовательскими и проектными институтами промышленности. Наряду с этим некоторые институты Академии наук следует усилить химиками-технологами.

Необходимо и впредь мобилизовать внимание и силы институтов на всемерное ускорение работ по внедрению и на укрепление наших связей с производством, стремясь сосредоточить основные усилия на решении крупных и важных задач народного хозяйства, оставляя решение второстепенных и частных задач заводским лабораториям и кафедрам высших школ.

Затем акад М. М. Дубинин остановился на важном участке работы Отделения — координации научных исследований между институтами Академии наук СССР и республиканскими академиями. Большую роль в координации сыграли выездные сессии совместно с республиканскими академиями. За последнее время Отделение химических наук провело четыре совместные выездные сессии, а именно: с Академией наук Латвийской ССР, с Грузинской академией наук, с Академией наук Украинской ССР и Узбекской академией наук. Следует сказать, что каждая последующая выездная сессия была более совершенной. Так, в период последней объединенной сессии в Ташкенте были организованы совещания, на которых обсуждены все основные работы Химического института академии. Это имело немаловажное значение для координации научных исследований.

Объединенные сессии представляли собой крупные события в научной жизни республик. Как правило, они вызывали большой интерес со стороны республиканского правительства, партийных органов и химической общественности.

Несмотря на ряд недостатков и шероховатостей, в работе по координации имеются определенные достижения, в результате которых заметны сдвиги в химических институтах республиканских академий наук по концентрации сил и средств на решение основных задач, определяющих научное лицо каждого института.

Бюро Отделения слушало и обсуждало отчеты директоров отдельных химических институтов, например быв. Таджикского филиала, Крымского филиала и Киргизского филиала.

За последние 2 года совершенствовались формы координации научной деятельности республиканских академий наук. В 1951 г. координация осуществлялась в специальной сессии Отделения, в 1952 г. (фактически в начале 1953 г.) — по отдельным проблемам в институтах Отделения с утверждением решений на пленуме, имевшем характер расширенного Бюро Отделения.

Основные недостатки всей этой сложной работы заключались прежде всего в несвоевременном рецензировании работ и рассмотрении планов координационными

центрами в институтах. Некоторые рецензенты давали поверхностные и неконкретные заключения. Организация работы по координации оставляла желать лучшего.

По существу координация сводилась к исправлению и уточнению планов работ институтов в части исключения менее важных тем и указаний о желательных направлениях развития химических исследований. Однако крупных изменений планов институтов принципиального характера не было достигнуто. Также нельзя считать, что план химического Отделения и химических институтов республиканских академий наук и филиалов представляет собой единое целое.

Дело координации требует решительного улучшения, устранения сложившихся громоздких форм и наличия единого перспективного плана развития химических наук в системе академий наук как основы для координации.

Переходя к вопросу проведения сессий, конференций и совещаний Отделения, докладчик вначале отметил, что общие собрания Отделения по замыслу являются формами научного общения ученых при обсуждении докладов по наиболее важным теоретическим исследованиям, представляющим общий интерес. Цель постановки докладов заключается главным образом в развертывании дискуссий, так как критическое обсуждение способствует формулировке более правильных представлений. На собрания приглашались многие химики из различных научных учреждений и высших учебных заведений.

За последние три года было проведено 26 сессий Отделения, состоящих из 50 заседаний со 114 докладами. Из них 12 заседаний были посвящены юбилейным датам или связаны с крупными событиями из истории отечественной науки.

На заседаниях сессии ОХН Академии наук за этот период членами Отделения было прочитено 55 докладов; научными сотрудниками химических институтов АН СССР — около 30 докладов; к чтению докладов на сессиях ОХН Академии наук были привлечены ученые и других научно-исследовательских учреждений; к их числу относятся: А. В. Кирсанов, 4 доклада (Днепропетровский металлургический ин-т), К. П. Мищенко (Ленинградский технологический ин-т), И. Н. Плаксин (ин-т горного дела АН СССР); М. Л. Чепелевецкий (НИУИФ); А. Н. Пудовик (Казанский филиал), С. В. Кафтанов, Г. С. Жданов (Карповский ин-т), А. И. Киприянов, Я. Н. Фиалков, Е. А. Шилов, В. А. Рейтер (Академия наук УССР); Р. Я. Левина, Н. И. Гаврилов (МГУ); Ю. Г. Мамедалиев (Академия наук Азербайдж. ССР) и др. Всего было сделано свыше 20 докладов.

Посещаемость заседаний сессий Отделения членами Отделения стояла не на высоте. Некоторые члены Отделения за период 1949—1952 гг. не сделали ни одного доклада на заседаниях сессий ОХН.

Важной формой научной деятельности Отделения являлись конференции и совещания по отдельным областям науки, имевшие обычно тематический характер. Наиболее совершенную форму имели конференции с предварительным опубликованием полных текстов докладов. В связи с этим докладчикам представлялось только по 10 мин. и около 70% времени занимали дискуссии. В этой части следует особо отметить работу Комиссии по высокомолекулярным соединениям.

Отделением были проведены следующие конференции и совещания:

В 1949 г. — Совещание по газовому анализу (Комиссия по аналитической химии); Конференция по высокомолекулярным соединениям, посвященная общим вопросам химии и физико-химии высокомолекулярных соединений; Совещание по научно-техническим применениям фотографии и кинематографии.

В 1950 г. — II Всесоюзная конференция по физико-химическому анализу, Всесоюзная конференция по микроэлементам. Совещания: по электрохимии, по хроматографии, по химии комплексных Соединений, по нержавеющим сталям, по цветной фотографии и кинематографии, по проблеме молекулярного веса полимеров, по электрохимическим методам анализа и IV Совещание по гидрохимии (Новочеркасск).

В 1951 г. — Всесоюзное совещание по теории химического строения, по борьбе с коррозией металлов в морской воде Каспийского бассейна (Баку), по основным проблемам научной фотографии (Одесса); II Всесоюзное совещание по истории отечественной химии (Ленинград); Совещание по классическим методам химического анализа и Совещание по вопросам техники комбинированных киносъемок, сенситометрии и по применению фотографии и кинематографии в медицине (Ленинград.)

В 1952 г.— дискуссионное совещание по закономерности трансвлияния (ИОНХ АН СССР), дискуссионное совещание по теории металлических сплавов (ИОНХ АН СССР); совещание по теории ионного обмена, синтезу, исследованию и применению ионообменивающих материалов (совместно с Комиссией по пару высоких параметров) и VII конференция по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений (Ленинград).

В осуществление решений Всесоюзного совещания по теории химического строения (1951 г.) были проведены два специальных совещания: в Ереване — по проблеме связи между химическим строением и фармакологическим действием и в Киеве — по вопросу о механизме органических реакций.

Решения всех конференций и совещаний обсуждались и утверждались членами Бюро Отделения.

На 1953 г. намечается дискуссионное совещание по химической кинетике.

В своей дальнейшей деятельности Бюро Отделения должно уделить еще большее

внимание дальнейшему улучшению содержания и организации конференций, сделав их более значимыми и посвящая их наиболее актуальным проблемам.

Переходя к деятельности Отделения в части руководства химическими журналами, акад. Дубинин высказал ряд критических замечаний. Докладчик сказал, что в течение последних трех лет проведена большая работа по пересмотру состава редколлегии химических журналов. В основу пересмотра положен принцип неповторяемости одного и того же члена редколлегии в составе редколлегий нескольких журналов, что раньше широко практиковалось. В новый состав редколлегий включались такие ученые, которые могут активно участвовать в жизни журнала, т. е. рецензировать статьи, исправно посещать и активно участвовать в заседаниях редколлегии.

В работе редакций химических журналов имеется ряд недостатков, не изжитых и по настоящее время, хотя на них указывалось редакциям при обсуждении их отчетов и в постановлениях Бюро Отделения. Это относится, в первую очередь, к публикации дискуссионных статей по основным проблемам химии. Особенно плохо обстоит дело с дискуссионными статьями в Журнале общей химии, в Журнале прикладной химии и в Коллоидном журнале. Деятельность редакций основана на принципе самотека статей. Редколлегии не организовывают составление статей по важнейшим принципиальным вопросам соответствующей области химии. Имела место публикация в некоторых журналах недоброкачественных в научном отношении статей.

В некоторых журналах отсутствует коллегиальность в работе, не все члены редакционной коллегии используются для рецензирования работ. Наблюдается большая задержка с рецензированием посланных им статей. Неудовлетворительна посещаемость некоторыми членами заседаний редколлегии.

Недостатком в работе редакций является и большая задержка с опубликованием статей, достигающая двух лет со дня поступления их в редакцию. Отделение постоянно указывает редакциям журналов на необходимость сокращения объема статей при редактировании и более широкого использования петита. Однако одни эти мероприятия лишь несущественно устраняют отмеченный недостаток — портфели ряда журналов остаются попрежнему большими, составляющими двухгодовой объем журналов (Журнал общей химии, Журнал прикладной химии, Журнал аналитической химии), поэтому необходимо увеличение объема ряда журналов или проведение какого-либо другого радикального мероприятия.

Отделение химических наук добилось для трех журналов увеличения объема (с 1952 г.): Журнал Известия АН СССР, ОХН увеличен на 30 печ. листов в год (с 7 до 12 печ. листов на номер); Журнал физической химии увеличен на 24 печ. листа в год (с 8 до 10 печ. листов на номер); Журнал успехи химии увеличен вдвое (вместо 6 номеров выпускает 12 номеров год). Для разгрузки редакционного портфеля Журнала общей химии Президиум Академии наук СССР принял постановление вывыпустить дополнительно, в виде платного приложения к журналу, два сборника статей общим объемом свыше 100 печ. листов.

Вопрос с разгрузкой редакционного портфеля остается попрежнему неразрешенным для Журнала прикладной химии и Журнала аналитической химии.

Работа редколлегий и редакций журналов требует более глубокого обсуждения существа их деятельности с принятием принципиальных решений по уточнению профилей журналов, резкому улучшению работы и осуществлению необходимых мер, обеспечивающих опубликование статей не позднее чем через 6 мес. после их поступления в редакцию.

Дальше академик М. М. Дубинин подробно остановился на подборе, воспитании, подготовке и расстановке научных кадров. Докладчик привел многочисленные примеры слабой работы с кадрами в некоторых институтах.

Во многих учреждениях Отделения самокритика в работе дирекций, ученых советов и коллоквиумов продолжает оставаться на низком уровне. Критика и самокритика еще не стали основным методом, при помощи которого должны своевременно вскрываться и преодолеваться ошибки и недостатки в научной работе. Одной из причин такого неудовлетворительного положения дела с развитием критики и самокритики в учреждениях ОХН является, как это справедливо отмечалось на происходивших активах по кадрам, пассивность членов ученого совета ряда институтов, среди которых следует упомянуть Институт химической физики, Институт общей и неорганической химии и Институт органической химии.

В связи с этим необходимо подчеркнуть, что критика и самокритика совершенно недостаточно развивались также и в работе самого Бюро Отделения химических наук, где также наблюдалась малая активность ряда его членов.

Отчетные доклады директоров на происходивших недавно активах по кадрам также были в ряде институтов недостаточно самокритичны. Так, например, в докладе и. о. директора института общей и неорганической химии чл.-корр. АН СССР И. В. Тананаева не было конкретных предложений по развитию в институте критики и самокритики; аналогичными недостатками страдал также доклад зам. директора Института органической химии проф. В. В. Коршака.

Далеко не во всех институтах удовлетворительно проводится работа по подготовке кадров через аспирантуру и докторантуру, а также из среды штатного научного персонала. Так, например, Институт высокомолекулярных соединений в 1952 г. не выпустил из скромного числа аспирантов ни одного кандидата наук. За время

существования института его сотрудники не защитили ни одной кандидатской или докторской диссертации, несмотря на то что потребность в квалифицированных кадрах в этом институте ощущается особенно остро. Следует отметить, что руководители этого института и заведующие лабораториями не уделяли должного внимания привлечению молодежи в аспирантуру и не принимали мер для организации подготовки высококвалифицированных кадров через докторантуру.

Такому крупному институту, как Институт физической химии, по плану на 1952 г. надлежало выпустить 6 аспирантов с защитой кандидатских диссертаций. Однако выпущен с защитой в срок только 1 аспирант, остальные 5 защитили диссертации с большим запозданием. При этом в 1952 г. из Института физической химии были отчислены без защиты диссертации 2 аспиранта и 3 докторанта.

В лаборатории перекисных соединений за все время ее существования не подготовлено ни одного кандидата наук по основному направлению деятельности этой Лаборатории — синтезу перекисей. Доктора хим. наук С. З. Макаров и В. И. Михеева не уделяли необходимого внимания работе с аспирантами.

В Институте общей и неорганической химии из 7 аспирантов выпуска 1952 г. один защитил диссертацию досрочно, а остальные 6 аспирантов с запозданием от 1 до $9^1/_2$ месяцев. В минувшем году в этом большом институте в основную аспирантуру принято всего 4 человека и 1 человек в аспирантуру без отрыва от основной работы, что следует признать совершенно недостаточным. В институте имеется ряд руководящих работников — доктора хим. наук М. М. Якшин, А. М. Рубинштейн, А. Д. Гельман, А. В. Бабаева, В. Г. Тронев, В. И. Горемыкин и др., которые недостаточно заботятся о выращивании научных работников. Институт не использует в должной мере своих высококвалифицированных кадров для подготовки будущих докторов наук.

Крупные недостатки в подготовке кадров через аспирантуру и докторантуру имеются и в Институте химической физики, где научные руководители недостаточно уделяют внимания аспирантам, которые, как правило, не укладываются в сроки, предусмотренные положением об аспирантуре. Некоторые руководители (чл.-корр. АН СССР В. Н. Кондратьев, И. Л. Зельманов) передоверяют руководство аспирантами другим лицам. В отделе высоких напряжений ИХФ за последние несколько лет защитил диссертацию только один аспирант.

Ряд недостатков в деле подготовки кадров через аспирантуру и докторантуру имеется также в Институте геохимии и аналитической химии, а также в Институте химии силикатов.

Несколько лучше обстоит дело с подготовкой кадров в Институте органической химии, однако и здесь в 1952 г. в срок защитили диссертации только 80% аспирантов от предусмотренных планом. Отдельные руководители (д-р физ.-мат. наук А. И. Китайгородский, д-р хим. наук А. Е. Борисов, член-корр. И. Н. Назаров и др.) не добились выпуска своих аспирантов в срок. За длительное время работы в ИОХ чл.-корр. И. В. Обреимов и д-р хим. наук А. М. Рубинштейн не подготовили ни одного аспиранта. Лаборатория полупродуктов и красителей, руководимая И. В. Обреимовым, и в настоящее время не имеет аспирантов. Ряд руководящих сотрудников (чл.-корр. И. В. Обреимов, акад. Б. А. Казанский, чл.-корр. И. Л. Кнунянц и др.) не уделяют должного внимания подготовке кадров через докторантуру.

Существенные недочеты в институтах ОХН имеются и в деле повышения квалификаци сотрудников из штатного персонала.

В некоторых институтах не уделяется должного внимания идейно-политической работе среди руководящих работников, в частности такой форме политической подготовки, как занятия в Университете марксизма-ленинизма. Так, например, за все время существования Института высокомолекулярных соединений ни один сотрудник с ученой степенью не закончил Университета марксизма-ленинизма. В Институте физической химии в текущем году никто из числа руководящих работников не проходит обучения в Университете марксизма-ленинизма.

В заключение этой части доклада акад. Дубинин наметил конкретные мероприятия по улучшению дела подготовки и воспитанию научных кадров.

Акад. Дубинин закончил свой доклад следующими словами:

«Разрешите выразить уверенность в том, что развитие подлинной деловой и принципиальной критики в духе указаний XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза будет способствовать улучшению работы Отделения химических наук во всех его звеньях».

После доклада академика-секретаря Отделения химических наук акад. Дубинина открылись прения, в которых приняли участие академики, члены-корреспонденты и научные сотрудники институтов Отделения.

В обсуждении доклада академика М. М. Дубинина приняли участие академик Г. Г. Уразов, П. А. Ребиндер, члены-корреспонденты Н. А. Изгарышев, С. Н. Данилов, А. Д. Петров, А. Ф. Капустинский, Н. И. Никитин, А. П. Виноградов, Н. А. Казарновский, В. И. Спицын, а также сотрудники институтов.

На этом же собрании был избран новый состав Бюро Отделения, в который вошли: академик Н. Н. Семенов, академик А. В. Топчиев, члены-корреспонденты АН СССР А. П. Виноградов, С. Н. Данилов, И. Л. Кнунянц, В. И. Спицын, И. В. Тананаев, доктора химических наук Н. И. Шуйкин и К. Т. Порошин.

СОВЕЩАНИЕ ПО ВОПРОСАМ ХИМИИ БОРАТОВ

В Институте химии АН Латвийской ССР в Риге 23 и 24 октября 1952 г. было проведено совещание по вопросам химии боратов. В работах совещания приняли участие около 100 человек. Первый день освещения был посвящен теоретическим вопросам химии боратов, второй — практическим вопросам.

Открывая совещание, директор Института химии АН ЛССР А. Ф. Иевиньш указал, что хотя бор как элемент известен уже около 150 лет и некоторые его соединения применялись в глубокой древности, однако химия соединений бора изучена сравнительно слабо. Бор сейчас имеет большое практическое значение. Потребителями бора являются не только химическая и другие области промышленности, но и сельское хозяйство.

В Институте химии АН ЛССР работы по изучению химии бора велись небольшой группой работников. Эти работы привели к синтезированию ряда новых боратов. В этой же области ведутся работы и в других научно-исследовательских институтах Советского Союза. Поэтому казалось целесообразным созвать совещание по вопросам химии бора для обсуждения полученных за последнее время результатов и обмена опытом, чтобы совместно наметить пути дальнейших исследований в этой области. Кроме того, такое совещание принесет пользу в укреплении личных связей между учеными, что в значительной мере окажет свое благотворное действие.

Первый докладчик А. Д. Кешан (Институт химии АН ЛССР) в докладе «Проблемы химии боратов» считает главной проблемой — расширение сырьевой базы борных соединений путем использования природных рассолов и сбросных вод промышленности, где бор содержится в малых концентрациях вместе с значительным количеством других солей. Для решения этой весьма трудной задачи необходимо детальное знание химии бора. Но наши познания в этой области все еще скудны и поверхностны. Советскими химиками за последние два десятилетия было много сделано в области химии боратов. Были изучены борные минералы Индерского месторождения; А. В. Николаевым разработан так называемый полевой способ исследования борных минералов; открыта и исследована сущность боратовой перегруппировки при нагревании; вместе с сотрудниками А. Г. Курнаковой и Н. М. Селивановой были синтезированы природные бораты и некоторое число искусственных боратов.

В Институте химии АН ЛССР с 1947 г. ведутся работы по синтезу и исследованию боратов тяжелых металлов. Было получено около 20 боратов и улучшены синтезы уже известных соединений.

Очень мало еще сделано по исследованию структуры боратов. Даже для такого давно известного и сравнительно простого бората, как бура, различными исследователями предлагаются четыре различные структуры. Синтетически получаемые бораты двухвалентных металлов представляют богатый материал для исследования структуры методами электропроводности, криоскопии, рентгенографии. Каков бы ни был подход для извлечения бора: методами осаждения, соосаждения, сорбции или избирательного ионного обмена с анионитами,—для успешной работы необходимо знать сущность процесса. Поэтому рядом с исследованиями прикладного характера необходимо и впредь продолжать работы по разрешению чисто теоретических проблем химии боратов.

Г. К. Годе (Институт химии АН ЛССР) в докладе «Синтезы боратов в водных растворах» указал на важное значение некоторых факторов, как то: состав осаждающего реагента, количественное соотношение и концентрация исходных веществ. При обменной реакции эквивалентных количеств буры и хлористого кальция в твердой фазе получается не тетраборат кальция, а осадок с отношением $B_2O_3 : CaO = 1{,}6$, а в жидкой фазе это отношение равно 2,4. В данном случае при реакции обмена происходит скачкообразное изменение pH жидкой фазы. Если подобрать состав осаждающего реагента с pH, соответствующим составу получаемого бората, то выпавший в начале аморфный осадок довольно быстро кристаллизуется. Из смесей буры и едкого натра с pH 11 дибораты Ca, Sr и Ba выкристаллизовываются в течение 1—2 час. Из смесей буры и борной кислоты те же элементы дают кристаллические гексабораты в течение нескольких дней. Всегда требуется значительный избыток реагента; избыток действует как буфер для стабилизации pH раствора. Аморфные осадки тяжелых металлов, получаемые осаждением растворов буры, в борной кислоте в течение нескольких дней переходят в кристаллические высшие бораты, ибо в борной кислоте все бораты значительно растворимы.

А. Г. Курнакова (Институт общей и неорганической химии АН СССР) доложила о результатах исследования тройных и четверных систем с борной кислотой и окисями кальция, магния, натрия и калия как компонентами в водном растворе при 25°.

Изучение этих систем проводилось с целью выяснения генезиса и условий взаимного перехода борных минералов Индерского месторождения. Были получены как природные бораты (иньоит, индерит, боронатрокальцит, индерборит), так и синтетические с разным отношением $B_2O_3 : RO$. Характерно, что ни в одной из исследованных систем не были получены наиболее трудно растворимые соединения, природные бораты, например колеманит, ашарит, гидроборацит и др., являющиеся в Индерском месторождении основными минералами. Так, из числа кальциевых боратов вместо труд-

по растворимых пандермита $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 15H_2O$ и колеманита $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ был получен более растворимый природный борат — иньоит $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$. Из числа магниевых боратов вместо ашарита $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, основного минерала Индера, был получен более легко растворимый индерит $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$.

Большинство из полученных при изучении указанных систем природных боратов является метастабильными соединениями. В природе, при соответствующих условиях, они через длительное время переходят в соответствующие менее гидратированные и более трудно растворимые стабильные соединения — колеманит, пандермит, ашарит и гидроборацит.

Я. Я. Яржемский (Всесоюзный научно-исследовательский институт геологии) докладывал о гологическом строении Индерского боратового месторождения и о природе сырья, получаемого для переработки на борную кислоту и буру.

М. Г. Валяшко (ВНИИГ) докладывал о соосаждении борной кислоты из маточников, получаемых при переработке борных минералов на борную кислоту. Эти маточники содержат от 1 до 2% борной кислоты. При соосаждении с гидроокисью магния можно перевести в осадок около 90% борной кислоты, находящейся в маточнике. Но осадки плохо фильтруются, и содержание B_2O_3 в них небольшое.

Л. Е. Берлин (НИУИФ) докладывал об использовании марганца кальция и магния для осаждения борной кислоты из маточных растворов от производства борной кислоты. Докладчик исследовал растворимость боратов марганца различного состава в воде и в растворах: борной кислоты, буры, сернокислого магния и хлористого натрия при 25°. В воде происходит гидролиз боратов марганца, значительно увеличивающийся со временем. Меньше всего подвержен разложению борат марганца с отношением $B_2O_3 : MnO \approx 1$, полученный осаждением из щелочного раствора. Полученные данные были проверены технологическими опытами. После прибавления сернокислого марганца раствор нейтрализовался окисью кальция или окисью магния. Жидкая фаза после осаждения содержала 0,37— 0,60% B_2O_3. Были также проведены исследования по осаждению борной кислоты из таких растворов при помощи небольших количеств MgO. При этом оказалось, что в осадок переходит 90% от B_2O_3, содержавшегося в исходном растворе. Данные приведены в производственных условиях.

К. Г. Годе (Институт химии АН ЛССР) докладывал об извлечении борной кислоты из разбавленных растворов при помощи хлористого кальция и хлористого магния, а также ионного обмена. Оптимальными условиями для осаждения хлористым кальцием является pH 9,5; тогда жидкая фаза после осаждения содержит 0,25% B_2O_3. Главная масса бората кальция выпадает в течение 24 час. При замене хлористого кальция хлористым магнием получаются осадки, которые выпадают медленно, в течение 28—35 дней. Жидкая фаза после осаждения содержит 0,3% B_2O_3.

С ионитами пока проделаны опыты только с чистыми растворами борной кислоты. Испытаны марки ММГ, МГ, ТН и Н. Из раствора, содержащего 0,2% B_2O_3, в статических усовиях при воздействии в течение нескольких дней на ионитах можно адсорбировать до 90% всей борной кислоты; содержание B_2O_3 в жидкой фазе падает до 0,02—0,03%. Регенерировать иониты необходимо едким натром. Действие ионитов в солевых растворах еще не испытывалось.

Аспирант В. В. Хадорченко (Рига) докладывал о результатах исследования тройной системы «гидроокись меди—борная кислота—вода» при комнатной температуре. Реакция между гидроокисью меди и борной кислотой протекает медленно; через 45 дней получились одни соединения, через 115 дней — другие. Эти соединения не растворимы в воде и не разлагаются при продолжительном кипячении, но легко разлагаются кислотами и раствором аммиака. После осаждения в растворе оставались сотые доли процента B_2O_3. Может быть, это явление можно будет применить для извлечения борной кислоты из разбавленных растворов. Но эти опыты до сих пор ставились не с целью извлечения борной кислоты из разбавленных растворов.

Открывая прения по заслушанным докладам, акад. Г. Г. Уразов указал, что необходимость иметь соединения бора для обеспечения нужд народного хозяйства настойчиво заставляет искать новые пути использования природных ресурсов, а для этого необходимо прежде всего знание химии бора. Изучением химии бора занимаются в Институте химии АН ЛССР. Здесь раскрыта значительная сложность условий синтеза боратов: большая роль pH, рост кислотности жидкой фазы при обменных реакциях и другие условия. При соблюдении необходимых условий вместо недель и месяцев иногда требуются только часы и дни для получения кристаллического бората. Изучение химии боратов должно быть всесторонне — и с точки зрения образования и нахождения их в природе и с точки зрения их использования. Необходимо создать такой научный координирующий центр, который бы объединял и направлял работы научных учреждений.

Член-корр. АН СССР А. А. Гринберг указал, что работы, проводимые химиками АН ЛССР, интересны не только в отношении боратов, но и других неорганических соединений, например феррофосфатов. Часто происходят споры о том, что препаративное направление в химии устарело. Но только совокупность гармонического сочетания различных методов с учетом техники применения и точным анализом может дать должный результат.

Действ. член АН ЛССР. Л. К. Лепинь выразила мнение, что некоторые докладчики преувеличили роль pH жидкой фазы при синтезе боратов. Из докладов видно, что

при обменных реакциях жидкая и твердая фазы не находятся в равновесии. Увеличение кислотности жидкой фазы ведет к образованию полиборатовых анионов. Этот процесс следовало детально изучить при помощи потенциометрического титрования, растягивая титрование на несколько дней и недель, чтобы в промежутках могло установиться равновесие между твердой и жидкой фазами. При длительном соприкосновении твердой и жидкой фаз при обменных реакциях растворимых боратов с солями тяжелых металлов обе фазы стремились бы к равновесию, и эти изменения желательно было бы проследить во времени.

Г. Б. Ромов (Актюбинский химкомбинат) отметил, что потребность в борной кислоте из года в год увеличиваестя, а способы более полного использования сырья улучшаются медленно. Потери в отходах пока еще велики. Имеется ряд не освещенных вопросов в технологии уже налаженного производства, где применяются уже изученные системы растворов. При кристаллизации борной кислоты растворы желательно охлаждать до самой низкой температуры, но при этом иногда получается недоброкачественный продукт вследствие содержания в растворах больших количеств сернокислого магния и некоторых других примесей. В дальнейшем следует изучить возможность извлечения бора из слабых растворов, как этого требует наше народное хозяйство.

М. Г. Валяшко — представитель производственников, отмечал в своем выступлении, что в отходах теряются значительные количества бора. Сама жизнь заставляет нас сейчас заниматься всесторонне бором. Здесь обсуждались различные методы извлечения малых количеств бора. Но желательно знать экономическую сторону этих методов. Неизвестно, окажется ли возможным употреблять кобальт, никель, цинк, медь для извлечения бора. Наиболее перспективным из всех являются соединения магния, которые в то же время являются и наиблее дешевыми.

Л. Е. Берлин признал успехи по синтезу новых боратов, но эти работы, по его мнению, велись не в том направлении, в каком следовало. Получены бораты с дорогими катионами: никелем, кобальтом, свинцом, медью. Неизвестно, для чего их можно будет употребить. Следовало бы разрабатывать темы, имеющие практическое значение. Очень интересно сообщение о боратах меди. Но невозможно ждать 45 или 115 дней для их осаждения,— надо найти пути ускорения этого процесса. Кроме того, этот процесс сможет найти применение лишь при использовании дешевых отходов меди. При выборе коллектора приходится руководствоваться двумя моментами: нерастворимостью соединения и экономическим эффектом. Наиболее экономичен магний. Необходимо вести совместную работу по изучению, осаждению и извлечению бора из полученных осадков.

К. М. Салдадзе (Всесоюзный научно-исследовательский институт реактивов) отметил, что на этом совещании заслушано много интересного материала по химии бора. Представители Института химии АН ЛССР своими докладами показали, что ими правильно понято указание XIX съезда партии «разработать технические проблемы на научной основе». Как недостаток можно отметить, что мало было уделено внимания экономическому эффекту получения боратов. Из других докладов было видно, что большое внимание уделено переработке руд и использованию производственных маточников и природных вод, но ничего не было сказано по технологии получения борной кислоты и ее солей реактивной чистоты, идущих в больших количествах для аналитических и других целей. Не разработана также методика определения малых количеств бора, как примесей в различных соединениях... Направление по извлечению борной кислоты из вод методами осаждения надо считать более перспективным, чем применение ионообменных смол. Все до сих пор испробованные смолы, реагирующие с борной кислотой, адсорбируют также и анионы других кислот. Необходимо получить селективные анионообменные смолы и твердые амины. В этом направлении ведет работы Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов. Уже синтезированы нерастворимые амины, которые сорбируют кремневую, угольную и другие слабые кислоты. Такие амины вероятнее всего и найдут применение для извлечения бора из буровых вод.

РЕЗОЛЮЦИЯ

В результате заслушанных докладов и оживленного обмена мнениями совещание констатирует:

1. Организованная Институтом химии АН ЛССР конференция является совещанием представителей многих учреждений, занимающихся вопросами химии боратов и их использованием для удовлетворения нужд народного хозяйства.

2. В результате проведенных работ в научно-исследовательских учреждениях страны был изучен ряд систем с B_2O_3, проведены исследования по синтезу ряда новых боратов, исследованы методы осаждения, соосаждения и адсорбции борной кислоты, разработаны новые технологические схемы переработки борного сырья, изучены некоторые вопросы геохимии бора.

3. Эти работы, давшие ряд важных в практическом и теоретическом отношении результатов, осуществлялись без достаточной координации прорабатываемых вопросов. Ввиду сказанного совещание считает необходимым организацию координирующего центра при Президиуме АН СССР.

4. Совещание считает, что дальнейшие работы по изучению и использованию боратов должны идти в следующих направлениях:

а) Должны быть продолжены и расширены исследования по химии бора, обратив особое внимание на строение боратов, их состояние в водных растворах; на изучение технических важных систем, содержащих B_2O_3, и выяснение сущности явлений осаждения и сорбции.

б) Должна быть значительно развита работа по геохимии бора в соляной толще и природных растворах.

в) В области технологии бора совещание считает основной задачей разработку методов переработки низкопроцентного сырья, природных вод, усовершенствование существующих методов извлечения бора, а также изучение новых путей извлечения бора методами ионообмена и экстракции. Считает перспективным создание специальных ионообменных смол для бора.

5. Ввиду большой важности работ по бору совещание считает непременным условием успешности этих работ обеспечение лабораторий, работающих по бору, штатными сотрудниками, необходимою площадью и оборудованием.

6. Совещание считает необходимым опубликование материалов совещания.

7. Высказывается пожелание о созыве следующего совещания в 1954 г.

СОДЕРЖАНИЕ

* Во втором номере нашего журнала в связи с юбилеем акад. И. И. Черняева были помещены статьи его учеников.

ХРОНИКА

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляют в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечается порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Т-04233 Подписано к печати 4.VI 1953 г. Тираж 3625 экз. Заказ 1215
Формат бум. $70\times108^1/_{16}$ Бум. л. $5^5/_8$ Печ. л. 15,41 +3 вклейки Уч.-изд. л. 16,9.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 16 руб.

